

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039768 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 303/34,
307/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012013

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2003 (29.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 614.0 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: HAMPRECHT, Gerhard [DE/DE];
Rote-Turm-Str. 26, 69469 Weinheim (DE). PUHL,
Michael [DE/DE]; Bürstädter-Str. 95, 68623 Lampertheim
(DE). REINHARD, Robert [DE/DE]; Wieland-Str. 30,
67065 Ludwigshafen (DE). SEITZ, Werner [DE/DE];
Bismarckstr. 22b, 68723 Plankstadt (DE).

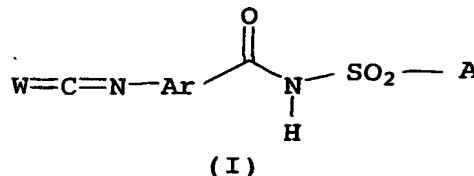
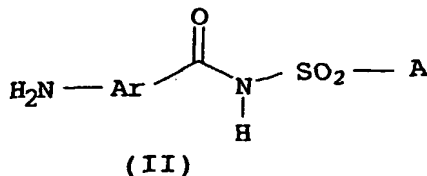
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Bernd
[DE/DE]; Halbergstr. 4, 67136 Fussgönheim (DE).GÖTZ, Norbert [DE/DE]; Schöfferstr. 25, 67547 Worms
(DE). KEIL, Michael [DE/DE]; Fontanestr. 4, 67251
Freinsheim (DE). SAGASSER, Ingo [DE/DE]; Schlesien-
str. 13, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitsstötter, Kinzebach & Part-
ner, Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BIFUNCTIONAL PHENYLISO(THIO)CYANATES; METHOD AND INTERMEDIATE PRODUCTS FOR THE PRO-
DUCTION THEREOF(54) Bezeichnung: BIFUNKTIONELLE PHENYLISO(THIO)CYANATE; VERFAHREN UND ZWISCHENPRODUKTE ZU IH-
RER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing phenyliso(thio)cyanates of general formula (I) according to which a compound of general formula (II) or the HCl adduct thereof is reacted with a phosgenating agent, wherein W represents oxygen or sulfur and Ar and A have the meanings as cited in Claim 1. The invention also relates to the use of phenyliso(thio)cyanates for producing plant protection products.

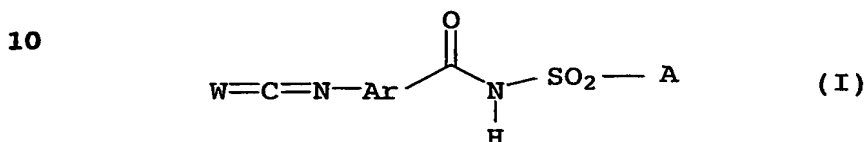
(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel I, bei dem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II oder deren HCl-Addukt mit einem Phosgenierungsmittel umsetzt, worin W für Sauerstoff oder Schwefel steht und Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen. Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Phenyliso(thio)cyanate zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Bifunktionelle Phenyliso(thio)cyanate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bifunktio-
neller Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I mit einer
Acylsulfonamid-Gruppe,



- 15 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

W Sauerstoff oder Schwefel,

Ar Phenyl, das durch folgende Gruppen ein- oder mehrfach substi-
tuiert sein kann: Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl,
20 oder Cyano;

A ein von einem primären oder sekundären Amin abgeleiteter Rest
oder NH₂,

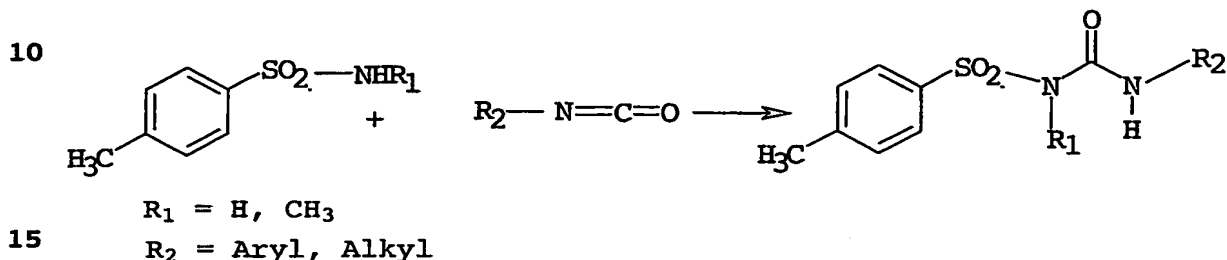
- durch Umsetzung von Anilinen oder deren Hydrochloriden mit Phos-
25 genderivaten. Die Erfindung betrifft auch bifunktionelle Phenyl-
iso(thio)cyanate.

- Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide sind potentielle Vor-
stufen für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln mit Tria-
30 zol-3,5-dion-4-ylgruppe, Pyrimidin-2,6-dion-1-ylgruppe oder
1,3,5-Triazin-2,4,6-trion-1-ylgruppe oder deren S-Analoga wie sie
z. B. in der WO 01/83459 beschrieben sind. Aufgrund ihrer Reakti-
onsfähigkeit sollte sich die Iso(thio)cyanato-Struktureinheit
leicht in andere Gruppen wie (Thio)Harnstoff- oder Urethangruppen
35 überführen lassen. Ihre Herstellung wurde jedoch aus im nachfol-
genden genannten Gründen für nicht möglich erachtet.

- Grundsätzlich kann man Phenyliso(thio)cyanate durch Umsetzung von
primären aromatischen Aminen mit Phosgen beziehungsweise mit
40 Thiophosgen herstellen (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der or-
ganischen Chemie, 4. Auflage, Bd. IX, S. 869, 875-877 und Bd.
VIII, S. 120-124). Weitere allgemeine Verfahren sind beispiels-
weise aus EP 70389, EP 75267 und EP 409 025 bekannt.

2

Allen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, dass die eingesetzten Phenyliso(thio)cyanate keine Acylsulfonamidgruppe tragen. Es ist nämlich bekannt, dass eine Iso(thio)cyanatogruppe mit einer Sulfonamid-Gruppe unter Bildung von Sulfonylharnstoffen reagiert. So beschreiben beispielsweise J. Cérvello und T. Sastre in Synthesis 1990, 221-222, die Umsetzung eines Sulfonamides mit Iso-



Aus der US 4,309,209 ist bekannt, dass Phenylisocyanate mit Chlormethan-(N-methyl)sulfonamid (= $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_3$) unter Bildung eines 1,2,4-Thiadiazolidin-1,1,3-trions reagiert. P. Schwenkkraus und H.-H. Otto beschreiben in Arch. Pharm (Weinheim) 326, 437 - 441 (1993) die Umsetzung von 3-Halogenalkyl- β -sultamen mit Phenylisocyanat unter Bildung von Carbamoylverbindungen.

25 Aus der DE 3433391 ist die Umsetzung von Saccharin mit Acylisocyanaten zu N-acylierten Saccharin-Derivaten bekannt.

B. A. Arbuzov, N. N. Zobova und N. R. Fedotava beschreiben in JZV Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1990, 2874 (engl. Übersetzung: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences, Bd. 39, (1990) S. 2610) die N- und O-Acylierung von Saccharin durch Umsetzung mit einem Trifluoracetylisocyanat.

Vor diesem Hintergrund wurde daher sowohl die Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten, die im gleichen Molekül noch eine reaktive Acylsulfonamidfunktion tragen, als auch deren Isolierung - ohne intermolekulare Folgereaktionen - für nicht möglich gehalten. Ein Fachmann musste annehmen, dass Sulfonamide aufgrund ihres aciden Protons mit Phenyliso(thio)cyanaten zu Sulfonylharnstoff-Derivaten reagieren. Bislang wurde daher kein Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten, die als weitere funktionelle Gruppe eine Acylsulfonamidgruppe tragen, beschrieben.

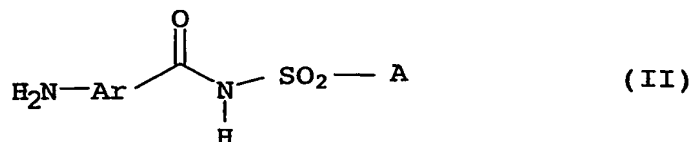
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Iso(thio)cyanatoben-

45 zoylsulfamidsäureamide der Formel I bereit zu stellen.

3

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, bei dem man ein Aminobenzoylsulfamid-säureamid der allgemeinen Formel II,

5



10

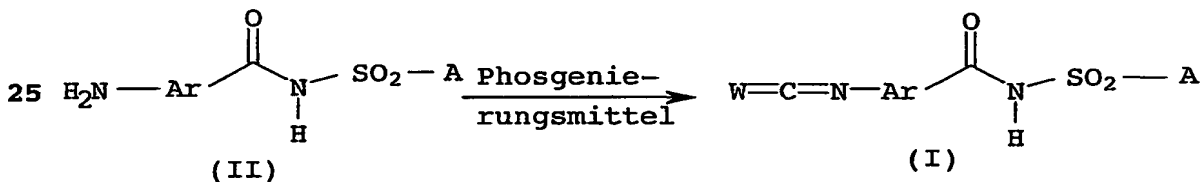
worin die Variablen Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, mit Phosgen, Diphosgen bzw. Thiophosgen umgesetzt.

15

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel II oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen umsetzt (siehe Schema 1). In Schema 1 haben die Variablen Ar, A und W die zuvor genannten Bedeutungen.

20

Schema 1:



30

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Ausbeute erhältlichen Phenyliso(thio)cyanate I sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere von 3-(Triazolindion) substituierten Phenylsulfamoylcarboxamiden. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die

35

Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Heterocyclyl substituierten Phenylsulfamoylcarboxamiden ausgehend von Phenyliso(thio)cyanaten I. Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind wider Erwarten stabile, auch im technischen Maßstab gut herstellbare Verbindungen. Die Erfindung betrifft daher auch die Phenyl-

40

iso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I. Die Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen I ist insofern überraschend, da der Fachmann eine intermolekulare Reaktion zwischen der Iso(thio)cyanato-Struktureinheit und der Sulfamid-Gruppierung erwartet hätte.

45

Die bei der Definition der Substituenten genannten organischen Molekülteile stellen - wie die Bedeutung Halogen - Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder

dar, wobei der Ausdruck C_n-C_m die mögliche Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekülteil angibt. Sämtliche Kohlenstoffketten, also alle Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylteile können geradkettig oder verzweigt sein. Soweit nicht anders angegeben, tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis sechs gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner stehen beispielsweise:

10

- C_1-C_4 -Alkyl für: z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl;
- C_1-C_{10} -Alkyl: ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, z. B. C_1-C_4 -Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z. B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, n-Nonyl, n-Decyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylhexyl, 1-Methylheptyl, 1-Methyloctyl, 1-Methylnonyl;
- C_2-C_{10} -Alkenyl: ein einfach ungesättigter olefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethenyl, Prop-2-en-1-yl (= Allyl), Prop-1-en-1-yl, But-1-en-4-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, 1-Penten-3-yl, 1-Penten-4-yl, 2-Penten-4-yl, 1-Methylbut-2-en-1-yl, 2-Methylbut-2-en-1-yl, 3-Methylbut-2-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl, 2-Methylbut-3-en-1-yl, 3-Methylbut-3-en-1-yl, 1,1-Dimethylprop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethylprop-1-en-2-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, Hex-3-en-1-yl, Hex-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl, 1-Methylpent-1-en-1-yl, 2-Methylpent-1-en-1-yl, 3-Methylpent-1-en-1-yl, 4-Methylpent-1-en-1-yl, 1-Methylpent-2-en-1-yl, 2-Methylpent-2-en-1-yl, 3-Methylpent-2-en-1-yl, 4-Methylpent-2-en-1-yl, 1-Methylpent-3-en-1-yl, 2-Methylpent-3-en-1-yl, 3-Methylpent-3-en-1-yl, 4-Methylpent-3-en-1-yl, 1-Methylpent-4-en-1-yl, 2-Methylpent-4-en-1-yl, 3-Methylpent-4-en-1-yl,

5

- 4-Methylpent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethylbut-2-en-1-yl,
 1,1-Dimethylbut-3-en-1-yl, 1,2-Dimethylbut-2-en-1-yl,
 1,2-Dimethylbut-3-en-1-yl, 1,3-Dimethylbut-2-en-1-yl,
 1,3-Dimethylbut-3-en-1-yl, 2,2-Dimethylbut-3-en-1-yl,
 5 2,3-Dimethylbut-2-en-1-yl, 2,3-Dimethylbut-3-en-1-yl,
 3,3-Dimethylbut-2-en-1-yl, 1-Ethylbut-2-en-1-yl,
 1-Ethylbut-3-en-1-yl, 2-Ethylbut-2-en-1-yl, 2-Ethyl-
 but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethylprop-2-en-1-yl,
 1-Ethyl-1-methylprop-2-en-1-yl,
 10 1-Ethyl-2-methylprop-2-en-1-yl, Hept-2-en-1-yl,
 Oct-2-en-1-yl, Non-2-en-1-yl, Dec-2-en-1-yl;
- C₂-C₁₀-Alkynyl: ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen und einer Dreifachbindung,
 15 z. B. Ethinyl, Prop-2-in-1-yl (= Propargyl), Prop-1-in-1-yl,
 But-1-in-1-yl, But-1-in-3-yl, But-1-in-4-yl, But-2-in-1-yl,
 Pent-1-in-1-yl, Pent-1-in-3-yl, Pent-1-in-4-yl,
 Pent-1-in-5-yl, Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl,
 Pent-2-in-5-yl, 3-Methylbut-1-in-3-yl, 3-Methylbut-1-in-4-yl,
 20 Hex-1-in-3-yl, Hex-1-in-4-yl, Hex-1-in-5-yl, Hex-1-in-6-yl,
 Hex-2-in-1-yl, Hex-2-in-4-yl, Hex-2-in-5-yl, Hex-2-in-6-yl,
 Hex-3-in-1-yl, Hex-3-in-2-yl, 3-Methylpent-1-in-3-yl, 3-Methylpent-1-in-4-yl,
 3-Methylpent-1-in-5-yl, 4-Methylpent-2-in-4-yl, 4-Methylpent-2-in-5-yl, Hept-2-in-1-yl,
 25 Oct-2-in-1-yl, Non-2-in-1-yl, Dec-2-in-1-yl;
- C₁-C₄-Halogenalkyl für: einen C₁-C₄-Alkylrest, wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z. B. Chlormethyl,
 30 Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,
 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl,
 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl,
 35 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl,
 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl,
 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,
 40 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl,
 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl,
 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl,
 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;
- 45 — C₁-C₁₀-Halogenalkyl: C₁-C₁₀-Alkyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind, z. B.: C₁-C₄-Ha-

6

logenalkyl, wie vorstehend genannt, sowie 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, oder 6-Iodhexyl;

- 5 — C₂-C₁₀-Halogenalkenyl: C₂-C₁₀-Alkenyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind: z. B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlorallyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlor-
- 10 but-2-en-1-yl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromallyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-en-1-yl;
- C₂-C₁₀-Halogenalkinyl: C₂-C₁₀-Alkinyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugs-
- 15 weise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind: z. B. 1,1-Difluorprop-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl, 4-Fluorbut-2-in-1-yl, 4-Chlorbut-2-in-1-yl, 5-Fluorpent-3-in-1-yl oder 6-Fluorhex-4-in-1-yl;
- 20 — C₁-C₁₀-Cyanoalkyl: durch eine CN-Gruppe substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, z. B. Cyanomethyl, 1-Cyanoethyl, 2-Cyanoethyl, 1-Cyanopropyl, 2-Cyanopropyl, 3-Cyanopropyl, 1-Cyanoprop-2-yl, 2-Cyanoprop-2-yl, 1-Cyanobutyl, 2-Cyanobutyl, 3-Cyanobutyl, 4-Cyanobutyl, 1-Cyanobut-2-yl,
- 25 2-Cyanobut-2-yl, 1-Cyanobut-3-yl, 2-Cyanobut-3-yl, 1-Cyano-2-methylprop-3-yl, 2-Cyano-2-methylprop-3-yl, 3-Cyano-2-methylprop-3-yl, 3-Cyano-2,2-dimethylpropyl, 6-Cyanohept-1-yl, 7-Cyanohept-1-yl, 8-Cyano-oct-1-yl,
- 30 9-Cyano-non-1-yl, 10-Cyano-dec-1-yl;
- C₃-C₁₀-Cycloalkyl: für einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 10 C-Atomen: z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder
- 35 Cyclodecyl;
- C₃-C₁₀-Cycloalkenyl: für einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 10 C-Atomen und einer Doppelbindung: z. B. Cyclopropen-1-yl, Cyclobuten-1-yl, Cyclopenten-1-yl,
- 40 Cyclohexen-1-yl, Cyclohepten-1-yl, Cycloocten-1-yl, Cyclononen-1-yl, Cyclodecen-1-yl, Cyclopent-2-en-1-yl, Cyclohex-2-en-1-yl, Cyclohept-2-en-1-yl, Cyclooct-2-en-1-yl, Cyclonon-2-en-1-yl, Cyclodec-2-en-1-yl, Cyclohex-3-en-1-yl, Cyclohept-3-en-1-yl, Cyclooct-3-en-1-yl, Cyclooct-4-en-1-yl,
- 45 Cyclonon-3-en-1-yl, Cyclonon-4-en-1-yl, Cyclodec-4-en-1-yl oder Cyclodec-3-en-1-yl;

- C₁-C₄-Alkylcarbonyl: für einen über eine Carbonylgruppe gebundenen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B. für Acetyl, Propionyl, Butyryl oder Isobutyryl;
- 5 - (C₁-C₄-Alkylamino)carbonyl: z. B. Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, 1-Methylethylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, 1-Methylpropylaminocarbonyl, 2-Methylpropylaminocarbonyl oder 1,1-Dimethylethylaminocarbonyl;
- 10 - Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl: z. B.
N,N-Dimethylaminocarbonyl, N,N-Diethylaminocarbonyl,
N,N-Di-(1-methylethyl)aminocarbonyl,
N,N-Dipropylaminocarbonyl, N,N-Dibutylaminocarbonyl,
15 N,N-Di-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N,N-Di-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl,
N-Ethyl-N-methylaminocarbonyl,
N-Methyl-N-propylaminocarbonyl,
20 N-Methyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl,
N-Butyl-N-methylaminocarbonyl,
N-Methyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-Methyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylaminocarbonyl,
25 N-Ethyl-N-propylaminocarbonyl,
N-Ethyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl,
N-Butyl-N-ethylaminocarbonyl,
N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
30 N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl,
N-(1-Methylethyl)-N-propylaminocarbonyl,
N-Butyl-N-propylaminocarbonyl,
N-(1-Methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl,
N-(2-Methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl,
35 N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylaminocarbonyl,
N-Butyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl,
N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl,
40 N-Butyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-Butyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl,
N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,
N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl oder
45 N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl;

8

- C₁-C₄-Alkoxy: für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy;
- 5. - C₁-C₄-Alkoxycarbonyl: für einen über eine Carbonylgruppe gebundenen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;
- 10 - C₁-C₄-Alkylthio (C₁-C₄-Alkylsulfanyl: C₁-C₄-Alkyl-S-): für einen über ein Schwefelatom gebundenen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio oder 1,1-Dimethylethylthio;
- 15 - C₁-C₄-Alkylsulfinyl (C₁-C₄-Alkyl-S(=O)-): z.B. für Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl oder 1,1-Dimethylethylsulfinyl;
- 20 - C₁-C₄-Alkylsulfonyl (C₁-C₄-Alkyl-S(=O)₂-): z. B. für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl oder 1,1-Dimethylethylsulfonyl;
- 25 - 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl: ein heterocyclischer Rest, der 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Ringglieder aufweist, wobei 1, 2 oder 3 der Ringglieder Heteroatome sind, die ausgewählt sind unter Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und einer Gruppe NR⁶ (worin R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl steht). Außerdem kann der Heterocyclus gegebenenfalls ein oder zwei Carbonylgruppen oder Thiocarbonylgruppen als Ringglieder aufweisen. Der Heterocyclus kann aromatisch (Heteroaryl) oder teilweise oder vollständig gesättigt sein.
- 30 - Beispiele für gesättigte Heterocyclen sind:
Oxiran-1-yl, Aziridin-1-yl, Oxetan-2-yl, Oxetan-3-yl, Thietan-2-yl, Thietan-3-yl, Azetidin-1-yl, Azetidin-2-yl, Azetidin-3-yl, Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, Tetrahydrothiophen-2-yl, Tetrahydrothiophen-3-yl, Pyrrolidin-1-yl, Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-5-yl, 1,3-Oxazolidin-2-yl, 1,3-Oxazoli-
- 35 -
- 40 -
- 45 -

din-3-yl, 1,3-Oxazolidin-4-yl, 1,3-Oxazolidin-5-yl, 1,2-Oxazolidin-2-yl, 1,2-Oxazolidin-3-yl, 1,2-Oxazolidin-4-yl, 1,2-Oxazolidin-5-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, Pyrrolidin-1-yl, Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-5-yl, Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydropyrazol-3-yl, Tetrahydropyrazol-4-yl, Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Piperidin-1-yl, Piperidin-2-yl, Piperidin-3-yl, Piperidin-4-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Oxathian-4-yl, 1,3-Oxathian-5-yl, 1,3-Oxathian-6-yl, 1,4-Oxathian-2-yl, 1,4-Oxathian-3-yl, Morpholin-2-yl, Morpholin-3-yl, Morpholin-4-yl, Hexahydropyridazin-1-yl, Hexahydropyridazin-3-yl, Hexahydropyridazin-4-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl, Hexahydropyrimidin-2-yl, Hexahydropyrimidin-4-yl, Hexahydropyrimidin-5-yl, Piperazin-1-yl, Piperazin-2-yl, Piperazin-3-yl, Hexahydro-1,3,5-triazin-1-yl, Hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl, Oxepan-2-yl, Oxepan-3-yl, Oxepan-4-yl, Thiepan-2-yl, Thiepan-3-yl, Thiepan-4-yl, 1,3-Dioxepan-2-yl, 1,3-Dioxepan-4-yl, 1,3-Dioxepan-5-yl, 1,3-Dioxepan-6-yl, 1,3-Dithiepan-2-yl, 1,3-Dithiepan-4-yl, 1,3-Dithiepan-5-yl, 1,3-Dithiepan-2-yl, 1,4-Dioxepan-2-yl, 1,4-Dioxepan-7-yl, Hexahydroazepin-1-yl, Hexahydroazepin-2-yl, Hexahydroazepin-3-yl, Hexahydroazepin-4-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-1-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-2-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-4-yl, Hexahydro-1,4-diazepin-1-yl und Hexahydro-1,4-diazepin-2-yl;

Beispiele für ungesättigte Heterocyclen sind:

Dihydrofuran-2-yl, 1,2-Oxazolin-3-yl, 1,2-Oxazolin-5-yl, 1,3-Oxazolin-2-yl;

Beispiele für aromatisches Heterocyclen sind die 5- und 6-gliedrigen aromatischen, heterocyclischen Reste, z.B. Furyl wie 2-Furyl und 3-Furyl, Thienyl wie 2-Thienyl und 3-Thienyl, Pyrrolyl wie 2-Pyrrolyl und 3-Pyrrolyl, Isoxazolyl wie 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl und 5-Isoxazolyl, Isothiazolyl wie 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl und 5-Isothiazolyl, Pyrazolyl wie 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl und 5-Pyrazolyl, Oxazolyl wie 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl und 5-Oxazolyl, Thiazolyl wie 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl und 5-Thiazolyl, Imidazolyl wie 2-Imidazolyl und 4-Imidazolyl, Oxadiazolyl wie 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl und 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Thiadiazolyl wie 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Triazolyl wie 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,2,4-Triazol-4-yl, Pyridinyl wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl und 4-Pyridinyl, Pyridazinyl wie

10

3-Pyridazinyl und 4-Pyridazinyl, Pyrimidinyl wie 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl und 5-Pyrimidinyl, des weiteren 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, insbesondere Pyridyl, Furanyl und Thienyl.

5

Der von einem primären oder sekundären Amin abgeleitete Rest A steht in der Regel für eine Gruppe der Formel $-NR^1R^2$,

worin die Variablen R^1 und R^2 die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 10 R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl oder C_2 - C_{10} -Alkinyl, die unsubstituiert oder durch einen der folgenden Reste substituiert sein können: C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, CN, NO_2 , Formyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylaminocarbonyl,
- 15 C_1 - C_4 -Dialkylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein, zwei oder drei unter O, S, N und einer Gruppe NR^6 (worin R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl steht) ausgewählten Heteroatomen, Phenyl, das
- 20 seinerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Fluoralkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkylamino, C_1 - C_3 -Dialkylamino, Formyl, Nitro oder Cyano, aufweisen kann,
- 25 C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Halogenalkenyl, C_2 - C_{10} -Halogenalkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR^6 (worin R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl steht), Phenyl
- 30 oder Naphthyl, wobei C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl, Phenyl oder Naphthyl, ihrerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Fluoralkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl, Formyl, C_1 - C_3 -Alkylamino,
- 35 C_1 - C_3 -Dialkylamino, Phenoxy, Nitro oder Cyano, aufweisen können, oder

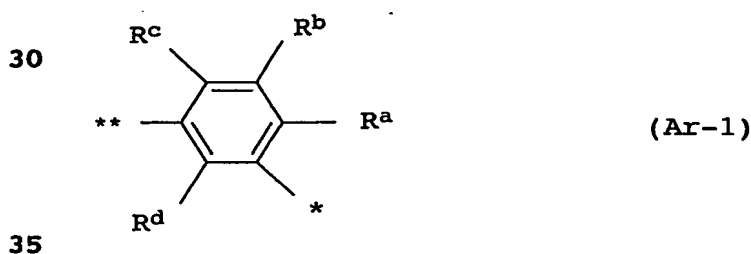
R^1 und R^2 bilden gemeinsam einen gesättigten oder teilweise ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der

40 seinerseits durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, substituiert sein kann, ein oder zwei Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen und/oder ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR^6 (worin R^6 die zuvor genannten Bedeutungen aufweist), als

45 Ringglieder aufweisen kann.

11

- Bevorzugte Substituenten R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolan-5-yl substituiert ist. Bevorzugt sind weiterhin C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Fluoralkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Nitro oder C_1 - C_3 -Dialkylamino substituiert ist, Naphthyl oder Pyridyl. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden R^1 und R^2 zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe NR^6 (worin R^6 die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Halogenalkyl, substituiert sein kann.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht einer der Reste R^1 oder R^2 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl und der andere Rest R^1 oder R^2 für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl.
- 25 Die Gruppe Ar steht insbesondere für eine Gruppe der allgemeinen Formel Ar-1



worin

- 40 R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Cyano stehen;
- * die Verknüpfung von Ar mit der C(O)-Gruppe kennzeichnet und
- ** die Verknüpfung von Ar mit dem Stickstoffatom der Amino-, Nitro- beziehungsweise Iso(thio)cyanato-Gruppe kennzeichnet.

12

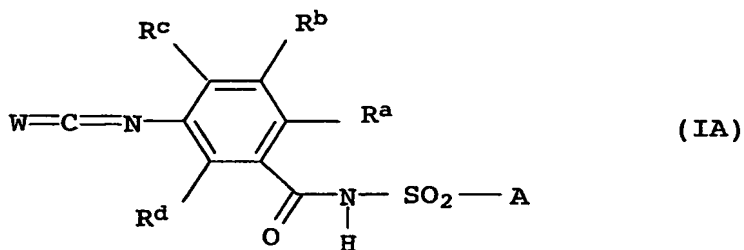
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Variablen R^a , R^b , R^c und R^d die folgenden Bedeutungen, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination auf:

- 5 R^a Halogen oder Cyano, insbesondere Fluor, Chlor oder Cyano;
 R^b Wasserstoff;
 R^c Halogen oder Wasserstoff, insbesondere Fluor, Chlor oder Wasserstoff;
 R^d Wasserstoff.

10

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung besonders die Herstellung der Verbindungen IA,

15

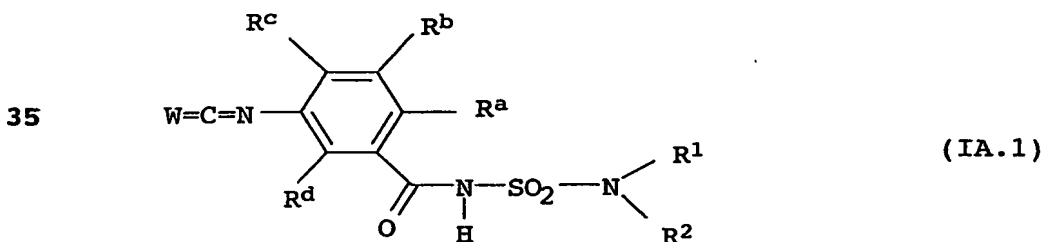


20

- 25 worin die Variablen R^a , R^b , R^c , R^d , A und W die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung der Verbindungen IA.1, worin A für NR^1R^2 steht. Diese Verbindungen werden im Folgenden als Verbindungen IA.1 bezeichnet.

30



35

- 40 Die Umsetzung von Verbindung II mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen, im Folgenden auch als Phosgenierungsmittel bezeichnet, erfolgt üblicherweise in einem inerten organischen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel verwendet man für diese Umsetzungen - je nach Temperaturbereich - Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol,
- 45

13

Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykoether wie Dimethylglykol-ether, Diethylglykoether, Diethylenglykoldimethylether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutyrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, 5 Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Tetraalkylharnstoffe wie Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel.

10

Bei Verwendung von Phosgen wird man vorzugsweise ein Lösungsmittel einsetzen, das weitgehend von protischen Verunreinigungen wie Wasser und Alkoholen befreit ist. Bei der Herstellung der Isothiocyanate kann man jedoch auch in Anlehnung an Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. IX, S. 875, die 15 Umsetzung von II mit Thiophosgen in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einem damit nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder auch in Wasser durchführen.

20 In der Regel wird man die Verbindung II in einem Reaktionsgefäß, vorzugsweise als Lösung oder Suspension in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen und dann das Phosgenierungsmittel zugeben. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des Phosgenierungsmittels unter Rühren. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 25 10 bis 60 Minuten. Das Phosgenierungsmittel kann als solches oder als Lösung in einem der vorgenannten Lösungsmittel zugegeben werden. Im Falle des Phosgens wird man dieses in der Regel in die Lösung beziehungsweise in die Suspension einleiten.

30 Die Reaktionstemperatur wird in der Regel 180 °C, vorzugsweise 120 °C und insbesondere 100 °C nicht überschreiten und wird in der Regel wenigstens 40 °C und vorzugsweise wenigstens 50 °C betragen. Häufig wird man so vorgehen, dass man zumindest die Hauptmenge des Phosgenierungsmittels bei einer niedrigen Temperatur, z. B. 35 im Bereich von 0 bis 40 °C, insbesondere 10 bis 40 °C und speziell 20 bis 30 °C zugibt und während oder nach beendeter Zugabe auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 180 °C, insbesondere 50 bis 120 °C und speziell 70 bis 100 °C erwärmt bis der Umsatz vollständig ist.

40

In der Regel setzt man 0,9 bis 2, vorzugsweise 0,95 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,98 bis 1,09 Moläquivalente Phosgenierungsmittel pro Mol der Verbindung II ein.

45 Gegebenenfalls führt man die Umsetzung von II in Gegenwart einer Base durch. Als Basen kommen beispielsweise basische anorganische Verbindungen in Betracht, z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide,

14

-hydrogencarbonate oder -carbonate. Man kann die Reaktion jedoch auch in Gegenwart einer organischen Base, beispielsweise eines tertiären Amins wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Ethyldiisopropylamin, Pyridin, α -, β -, γ -Picolin, 2,4-, 2,6-Lutidin, N-Methylpyrrolidin, Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin oder Acridin durchführen. Die Base (berechnet als Basen-äquivalent) kann substöchiometrisch, überstöchiometrisch oder äquimolar, bezogen auf die Verbindung II, eingesetzt werden. Pro Mol der Verbindung II setzt man im allgemeinen 0,01 bis 6 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol Base ein.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man die Umsetzung in Gegenwart von Chlorwasserstoff durch. Die Menge an Chlorwasserstoff beträgt dann üblicherweise 0,9 bis 5,0 mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 mol und insbesondere 1,0 bis 1,2 mol Chlorwasserstoff pro Mol der Verbindung II. Hierbei wird man in der Regel so vorgehen, dass man zunächst in eine Lösung oder Suspension die Verbindung II in einem der vorgenannten Lösungsmittel die vorgenannte Menge an gasförmigen Chlorwasserstoff einleitet oder eine Lösung von Chlorwasserstoff in einem Lösungsmittel zugibt, dann das Phosgenierungsmittel in der zuvor beschriebenen Weise zugibt und die Reaktion dann in der oben beschriebenen Weise fortführt. Das Einleiten von Chlorwasserstoff erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C.

Sofern man das Verfahren in Gegenwart von Chlorwasserstoff durchführt, kann Aktivkohle als Katalysator verwendet werden. Zweckmäßigerweise beträgt die Menge an Aktivkohle 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindung II.

Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. In der Regel wird man die Umsetzung der Verbindung II mit einem Phosgenierungsmittel unter Ausschluss von Wasser durchführen. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Umsetzung unter einer Schutzgasatmosphäre durchzuführen.

Die Aufarbeitung zur Gewinnung des Zielproduktes kann nach den hierfür üblichen Verfahren erfolgen. Bei Verwendung von Phosgen als Phosgenierungsmittel wird man in der Regel zunächst unumgesetztes Phosgen entfernen, beispielsweise indem man einen Stickstoffstrom in das Reaktionsgemisch einleitet. Anschließend wird man das Lösungsmittel nach üblichen Verfahren, beispielsweise destillativ, entfernen. Zur weiteren Reinigung kann man übliche Verfahren wie Kristallisation, Chromatographie, beispielsweise an

15

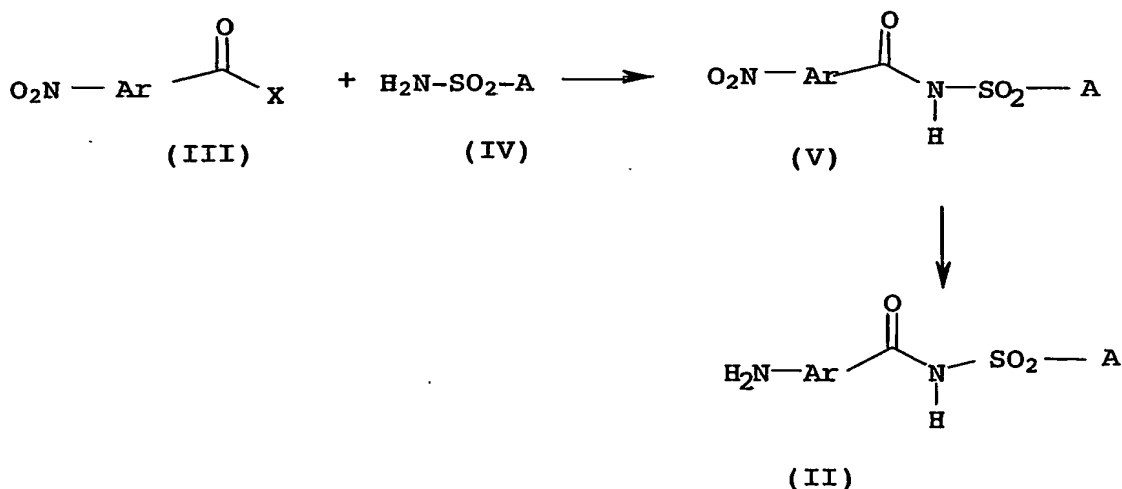
Kieselgel, anwenden. Gegebenenfalls kann man den Rückstand auch durch Verrühren mit einem Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Hexan, Cyclohexan, 5 Pentan, Ether wie Diethylether usw. und Gemischen davon reinigen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Edukte benötigten Verbindungen der Formel II sind ebenfalls neu und als interessante Vorstufen für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung. In der Formel II stehen die Variablen Ar und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen I als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

15 Die Verbindungen der Formel II können in Analogie zu bekannten Verfahren zur Herstellung von Anilinen gewonnen werden. Die Anilinverbindungen der Formel II kann man beispielsweise gemäß Schema 2 herstellen, indem man zunächst eine Aroylverbindung der Formel III mit einem Sulfamidsäureamid IV im Sinne einer Kondensationsreaktion zu einem N-Aroylsulfamidsäureamid der allgemeinen Formel V umsetzt und anschließend das erhaltene N-Aroylsulfamidsäureamid V zur Verbindung II reduziert.

Schema 2:

25



35

40 In Schema 2 haben die Variablen A und Ar die vorgenannten Bedeutungen, insbesondere die als bevorzugt angegebenen Bedeutungen. X steht für Halogen, vorzugsweise Chlor, Hydroxy oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe. Die Kondensation von Aroylverbindungen der allgemeinen Formel III mit Sulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel IV zu den entsprechenden Benzoylsulfamiden der allgemeinen Formel V erfolgt in Anlehnung an bekannte Verfahren, beispielsweise wie in 45 der WO 01/83459, S. 31-35, in der unveröffentlichten deutschen

Patentanmeldung DE 102 21 910.0 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit Bezug genommen wird.

Im Folgenden wird der erste Reaktionsschritt näher erläutert:

5

Sofern X in Formel III für Hydroxy steht, aktiviert man vorzugsweise zunächst die Carbonsäure III, indem man sie mit einem Kupplungsmittel umsetzt. Anschließend setzt man die aktivierte Carbonsäure III in der Regel ohne vorherige Isolierung mit dem Sulfamidsäureamid IV um. Als Kupplungsmittel kommen beispielsweise N,N'-Carbonyldiimidazol oder Carbodiimide wie Dicyclohexylcarbodiimid in Betracht. Diese werden in der Regel wenigstens in äquimolarer Menge und bis zu einem vierfachen Überschuss, bezogen auf die Carbonsäure III, eingesetzt. Gegebenenfalls erwärmt man das erhaltene Reaktionsgemisch aus Carbonsäure III und Kupplungsmittel und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Üblicherweise führt man die Umsetzung in einem Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel kommen z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Ether z. B. Dialkylether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether oder cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Carbonsäureamide wie Dimethylformamid, N-Methylactame wie N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, aromatische Amine wie Pyridin oder Gemische hiervon in Betracht. Anschließend versetzt man mit dem Sulfamidsäureamid IV. In der Regel löst man das Sulfamid IV in dem Lösungsmittel, das auch zur Aktivierung der Carbonsäure verwendet wurde.

30 Sofern X in Formel III für C₁-C₄-Alkoxy steht, kann man zunächst die Ester nach bekannten Verfahren durch Hydrolyse im sauren Milieu unter Verwendung von starken Mineralsäuren wie konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure oder organischen Säuren wie Eisessig oder Gemischen davon in die entsprechenden Carbonsäuren III überführen. Alternativ lassen sich Ester auch im alkalischen Milieu 35 unter Verwendung von Basen wie Alkalihydroxid, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Gegenwart von Wasser hydrolysieren.

Anschließend kann man die Carbonsäuren III (X = OH) in der oben 40 beschriebenen Weise umsetzen oder mit einem Chlorierungsmittel wie Thionylchlorid oder Phosgen zunächst in die Säurechloride (X = Cl) überführen und diese in der nachfolgend beschriebenen Weise mit IV umsetzen. Die Darstellung der Säurechloride erfolgt in Anlehnung an bekannte Verfahren, beispielsweise wie in der EP 1 176 45 133 und WO 01/087872 beschrieben.

Man kann jedoch auch direkt den Carbonsäureester der Formel III, worin X für C₁-C₄-Alkoxy steht, mit einem Sulfamidsäureamid IV oder dessen Metallsalz im Sinne einer Amidierungsreaktion unter Abspaltung des Esterrestes umsetzen. Die Umsetzung wird man in
5 Anlehnung an die in Houben-Weyl, 4. Auflage, Bd. VIII, S. 658 - 659 beschriebene Arbeitsweise durchführen.

Sofern X in Formel III für Halogen steht, wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Aroylverbindung III, vorzugsweise ver-
10 dünt in einem inerten Lösungsmittel, zu dem Sulfamidsäureamid der Formel IV, vorzugsweise ebenfalls verdünnt in einem inerten Lösungsmittel, gibt. Selbstverständlich kann man auch die Aroylverbindung III vorlegen und hierzu das Sulfamidsäureamid IV geben.

15 Die molaren Verhältnisse, in denen die Ausgangsverbindungen III und IV miteinander umgesetzt werden, betragen im Allgemeinen 0,9 bis 1,2, vorzugsweise 0,95 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,98 bis 1,04 für das Verhältnis von Aroylverbindung III zu Sulfamidsäu-
20 reamid IV.

Üblicherweise führt man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von -30 bis 100 °C, vorzugsweise -10 bis 80 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C durch.

25 Vorteilhaft arbeitet man im ersten Reaktionsschritt unter neutralen Bedingungen. Sofern bei der Reaktion ein saures Reaktionsprodukt, z. B. Halogenwasserstoff (wenn X in Formel III für Halogen steht) entsteht, so entfernt man diesen durch Zugabe einer
30 basischen Verbindung. Zu den geeigneten basischen Verbindungen zählen anorganische und organische Basen. Geeignete anorganische basische Verbindungen sind z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide bzw. -hydrogencarbonate oder -carbonate. Man kann die Reaktion jedoch auch in Gegenwart einer organischen Base, z. B. Triethyl-
35 amin, Tri-n-propylamin, N-Ethyldiisopropylamin, Pyridin, α-, β-, γ-Picolin, 2,4-, 2,6-Lutidin, N-Methylpyrrolidin, Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin oder Acridin durchführen. In der Regel setzt man die Base im Überschuss, bezogen auf die Verbindung III, ein. Die molare Menge an Base beträgt 1,0 bis 2 Mol,
40 vorzugsweise 1,02 bis 1,3 Mol Base (berechnet als Basenäquivalent) pro Mol der Verbindung III. Gegebenenfalls enthält das Reaktionsgemisch Pyridin oder eine Pyridinverbindung, beispielsweise ein 4-Dialkylaminopyridin wie 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator. Der Zusatz an Katalysator beträgt etwa 0,1 - 10 %,
45 bezogen auf die Verbindung III.

18

- Die Umsetzung der Aroylverbindungen III mit den Verbindungen der Formel IV wird vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendet man für diese Umsetzungen - je nach Temperaturbereich - Kohlenwasserstoffe wie Pentan, 5 Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykolether wie Dimethylglykolether, Diethylglykolether, Diethylen glykoldimethyl- 10 ether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutyrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Tetraalkylharnstoffe wie Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff, Sulfoxide wie 15 Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Tetramethylensulfon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril; Wasser oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel.
- 20 Ferner kann man die Reaktion auch in einem wässrigen Zweiphasensystem durchführen, vorzugsweise in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen. Für die Zweiphasen-Reaktion sind die in der EP-A 556737 beschriebenen Reaktionsbedingungen geeignet.
- 25 Als Phasentransferkatalysatoren können quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze verwendet werden. An geeigneten Verbindungen seien folgende genannt: Tetraalkyl-(C₁-C₁₈)-ammoniumchloride, -bromide oder -fluoride, N-Benzyltrialkyl-(C₁-C₁₈)-ammoniumchloride, -bromide oder -fluoride, Tetraalkyl-(C₁-C₁₈)-phosphoniumchloride oder -bromide, Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid, (Phenyl)_o(C₁-C₁₈-alkyl)_p-phosphoniumchloride oder -bromide, wobei o = 1 bis 3, p = 3 bis 1 und o + p = 4 ist. Besonders bevorzugt sind Tetraethylammoniumchlorid und N-Benzyltriethylammoniumchlorid. Die Menge an Phasentransferkatalysator beträgt im 35 Allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsverbindung IV.
- 40 Vorteilhaft gibt man die Aroylverbindung III innerhalb eines Zeitraums von 0,25 bis 2 Stunden zu einer Mischung des Sulfamid-säureamids IV und gegebenenfalls der Base in einem der vorgenannten Lösungsmittel und rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch 0,5 bis 16 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden nach. Die 45 Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen 0 °C und 60 °C.

19

Bei Verwendung eines wässrigen Zweiphasensystems kann man in beliebiger Reihenfolge die Ausgangsstoffe III und IV zu einer Mischung des Phasentransferkatalysators in den beiden Phasen unter Rühren zugeben und dann im genannten Temperaturbereich unter Zugabe von Base die Umsetzung zu Ende bringen.

Die Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder unter Druck durchgeführt werden.

10 Zur Aufarbeitung extrahiert man die organische Phase mit verdünnter Mineralsäure wie Salzsäure, trocknet die organische Phase und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Gegebenenfalls kann man den Rückstand auch durch Verrühren mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Xylol oder Toluol oder aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Pentan, Hexan oder Cyclohexan, Ether wie Diethylether usw. und Gemischen davon, Absaugen und Trocknen noch weiter reinigen.

20 Im Folgenden wird der 2. Reaktionsschritt, die Reduktion der Nitroverbindung V zu der Verbindung II, näher erläutert.

Die Reduktion der Verbindung V zur Verbindung II gelingt beispielsweise mit naszierendem Wasserstoff. Hierzu setzt man die Nitroverbindung mit einer Säure in Gegenwart eines unedlen Metalls um. Unedle Metalle sind naturgemäß solche, die von einer Brönstedsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst werden. Derartige Metalle weisen in der Regel ein Normalpotential < 0 V und insbesondere kleiner gleich $-0,1$ V, z. B. im Bereich von $-0,1$ bis $-1,0$ V (in saurer wässriger Lösung bei 15°C und 1 bar) auf. Beispiele für geeignete Metalle sind Zn, Fe und Sn, insbesondere Fe. Als Säuren kommen für diesen Zweck sowohl anorganische Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, oder Mischungen aus anorganischer Säure und einem der vorgenannten Lösungsmittel, beispielsweise gasförmige HCl in einem Ether oder einem Alkohol oder in einer Mischung davon, oder organische Carbonsäuren, zweckmäßig Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, in Betracht.

40 Die Reaktionsbedingungen entsprechen im Wesentlichen den für die Reduktion aliphatischer oder aromatischer Nitrogruppen zu aliphatischen oder aromatischen Aminogruppen mit naszierendem Wasserstoff angewendeten Reaktionsbedingungen (siehe beispielsweise H. Koopman, Rec. Trav. 80 (1961), 1075; siehe auch N. Kornblum, L. Fischbein, J. Am. Chem. Soc. 77, (1955) 6266).

20

Je nach Art des Metalls und Säure liegt die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von -20 bis +120°C, wobei man bei Verwendung von Alkansäuren wie Essigsäure vorzugsweise Temperaturen im Bereich von 50 bis 100 °C anwendet. Die Reaktionsdauer kann wenige 5 Minuten bis mehrere Stunden, z. B. etwa 20 Minuten bis 5 Stunden, betragen. Vorzugsweise legt man die zu reduzierende Verbindung V im Reaktionsgefäß vor und gibt dann unter Durchmischen das jeweilige Metall, vorzugsweise in feinteiliger Form, insbesondere als Pulver zu der Reaktionsmischung. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe 10 über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 2 Stunden. Selbstverständlich kann man auch das Metall und die Säure vorlegen und die Verbindung V, gegebenenfalls zusammen mit einem inerten Lösungsmittel, zugeben. Häufig lässt man das Reaktionsgemisch bei Reaktionstemperatur noch einen gewissen Zeitraum, z. B. 10 Minuten bis 15 4 Stunden nachreagieren.

Vorzugsweise führt man die Reduktion von V nach II mit Eisenpulver in verdünnter Säure durch. Geeignete Säuren sind Mineralsäuren wie Salzsäure oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure. Vorzugsweise verwendet man Essigsäure. Die Menge an Eisenpulver beträgt vorzugsweise 2 bis 5 Mol, insbesondere 2,5 bis 4 Mol, pro Mol der Verbindung V. Die Menge an Säure ist in der Regel nicht kritisch. Zweckmäßigerweise verwendet man mindestens eine äquimolare Menge an Säure, bezogen 25 auf die Nitroverbindung V, um die Ausgangsverbindung möglichst vollständig zu reduzieren. Die Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen dann im Bereich von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 65 bis 75 °C. In einer Ausführungsform legt man beispielsweise das Eisenpulver in Essigsäure vor und gibt dann die Verbindung V in das Reaktionsgefäß. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe innerhalb 20 bis 60 Minuten unter Durchmischen der Bestandteile, z. B. unter Rühren. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 0,5 bis 2 Stunden, vorzugsweise etwa 1 Stunde bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Man 35 kann jedoch auch das Eisenpulver unter Rühren zu der Mischung der Verbindung V in Eisessig geben und die Reaktion wie zuvor beschrieben zu Ende führen.

Die Aufarbeitung zur Gewinnung des Zielproduktes kann nach den 40 hierfür üblichen Verfahren erfolgen. In der Regel wird man zunächst das Lösungsmittel entfernen, beispielsweise durch Destillation. Zur weiteren Reinigung kann man übliche Verfahren wie Kristallisation, Chromatographie, beispielsweise an Kieselgel, Verühren mit einem Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder aliphatische 45 Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Pentan,

21

Carbonsäureester wie Essigsäureethylester usw. und Gemische davon anwenden.

Als Reduktionsmittel kommen weiterhin auch Metallhydride und
5 Halbmethallhydride wie Aluminiumhydrid und davon abgeleitete Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Borhydride wie Diboran und davon abgeleitete Boranate wie Natriumborhydrid oder Lithiumboranat in Betracht. Hierzu bringt man die Nitroverbindung V in einem inerten Lösungsmittel mit dem komple-
10 xen Metallhydrid bei 10 bis 65 °C, vorteilhaft 20 bis 50 °C in Kontakt. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 2 bis 10 Stunden, vorteilhaft 3 bis 6 Stunden. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem gegenüber dem Reduktionsmittel inerten organischen Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel kommen - in Abhängigkeit vom
15 gewählten Reduktionsmittel - z. B. Alkohole beispielsweise C₁-C₄-Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol, und deren Mischungen mit Wasser oder Ether wie Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Ethylenglykoldimethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran in Betracht.

20

In der Regel setzt man 0,5 bis 3, vorteilhaft 0,75 bis 2,5 mol Metallhydrid, Metallhalbhydrid, Borhydrid beziehungsweise Boranat pro mol Nitroverbindung V ein. Das Verfahren folgt der in Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 15.
25 Auflage, S. 612-616 beschriebenen Verfahrensweise.

Ein weiteres geeignetes Reduktionsmittel für die Umwandlung der Verbindung V in die Verbindung II ist Wasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen an Übergangsmetallen oder Übergangsmetall-
30 verbindungen, insbesondere der 8. Nebengruppe. Bevorzugte Übergangsmetalle sind beispielsweise Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium oder Rhodium. Die Übergangsmetalle können als solche oder in geträgerter Form eingesetzt werden. Beispiele für Träger sind Aktivkohle, Aluminiumoxid, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Carbonate und der-
35 gleichen. Die Übergangsmetalle können auch in Form aktivierter Metalle wie Raney-Nickel eingesetzt werden. Die Übergangsmetalle können auch in Form von Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Übergangsmetallverbindungen sind z. B. Palladiumoxid und Platin-oxid. Die Katalysatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von
40 0,05 bis 10,0 Mol-% (gerechnet als Metall), bezogen auf die zu reduzierende Verbindung V, eingesetzt. Man arbeitet entweder lösungsmittelfrei oder in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel für die Reduktion sind je nach Löslichkeit des zu hydrierenden Substrates
45 und dem gewählten Reduktionsmittel, z. B. Carbonsäuren wie Essigsäure, oder wässrige Lösungen organischer Säuren wie Essigsäure und Wasser, Carbonsäureester wie Essigsäureethylester, C₁-C₄-Alko-

22

hole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol. Nach Abtrennen des Katalysators kann die Reaktionslösung wie üblich auf das Produkt hin aufgearbeitet werden. Die Hydrierung kann bei Normalwasserstoffdruck oder unter erhöhtem Wasserstoffdruck, beispielsweise bei einem Wasserstoffdruck von 0,01 bis 50 bar, vorzugsweise 0,1 bis 40 bar, durchgeführt werden. Zur katalytischen Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen siehe beispielsweise Rylander in "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967, 168-202; Furst et al. Chem. Rev. 1965, 65, 52; Tepko et al., J. Org. Chem. 1980, 45, 4992.

Bei chlorhaltigen Benzoylsulfamiden hydriert man je nach Empfindlichkeit des Substituenten bei 20 bis 170 °C, zweckmäßig 20 bis 140 °C, vorteilhaft 20 bis 80 °C. Bei reaktiven Halogensubstituenten empfiehlt es sich ferner in neutraler Lösung, eventuell bei nur leicht erhöhtem Druck mit geringen Mengen an Nickel-, Platin- oder auch Rhodiumkatalysatoren zu hydrieren; geeignet sind auch Edelmetallsulfide wie Platinsulfid. Das Verfahren ist im Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Bd. IV/1C, S. 520-526 eingehend beschrieben.

Die Reduktion der Verbindung V zur Verbindung II kann auch mit Natriumsulfid, vorteilhaft in wässrig ammoniakalischer Lösung, in Gegenwart von Ammoniumchlorid gemäß dem in Org. Syn., Coll. Vol., 3, 82 (1955) beschriebenen Verfahren erfolgen. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen 40 bis 90 °C, vorzugsweise zwischen 60 bis 80 °C. Zweckmäßig setzt man 3 bis 4 Mol Natriumsulfid pro Mol Nitroverbindung V ein.

30

Die in Schema 2 eingesetzten Aroylverbindungen III sind nach an sich im Stand der Technik bekannten Verfahren erhältlich oder lassen sich in Anlehnung an bekannte Verfahren herstellen, beispielsweise gemäß US 6,251,829, EP 415 641, EP 908 457, EP 1176133 und WO 01/087872.

Die Sulfamidsäureamide IV sind im Stand der Technik bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren, z. B. nach der deutschen Patentanmeldung DE 102 21 910.0 durch Umsetzung von Ammoniak mit Sulfamidsäurehalogeniden herstellen. Auf die Offenbarung dieser Schrift wird hiermit Bezug genommen.

Vorzugsweise stellt man die Sulfamidsäureamide IV nach dem in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 21 910.0 beschriebenen Verfahren her. Dieses Verfahren umfasst die folgenden Schritte: (i) Umsetzung eines primären oder sekundären Amins mit wenigstens einer äquimolaren Menge SO₃ oder einer SO₃-Quelle in

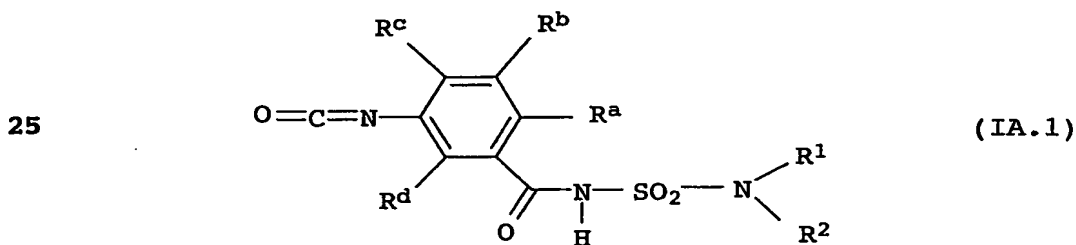
23

Gegenwart von wenigstens äquimolaren Mengen eines tertiären Amins, jeweils bezogen auf das primäre oder sekundäre Amin, wobei man ein Amidosulfonsäureammoniumsalz erhält; (ii) Umsetzung des Amidosulfonsäureammoniumsalzes mit wenigstens einer stöchiometrischen Menge eines Phosphorhalogenids, wobei man ein Sulfamidsäurehalogenid erhält und (iii) Umsetzung des in Schritt ii) erhaltenen Sulfamidsäurehalogenids mit Ammoniak, wobei man das Sulfamidsäureamid V erhält.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt erstmalig die Herstellung von Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel I. Die Verbindungen I sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15 Unter den Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel I sind solche der Formel IA bevorzugt, worin die Variablen R^a , R^b , R^c , R^d die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IA.1,



30 in denen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

Unter den Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel IA.1 sind insbesondere solche bevorzugt, in denen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d unabhängig voneinander, vorzugsweise jedoch in Kombination, die nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen:

- 40 R^a Cyano oder Halogen, insbesondere Cyano, Fluor oder Chlor;
 R^b Wasserstoff;
 R^c Wasserstoff oder Halogen, insbesondere Wasserstoff, Fluor oder Chlor;
 R^d Wasserstoff;

45

24

R¹ und R² stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolanyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, substituiert ist,

C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Nitro oder C₁-C₃-Dialkylamino substituiert ist, Naphththyl oder Pyridyl oder

R¹ und R² bilden zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe NR⁶ (worin R⁶ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiert sein kann.

Insbesondere steht einer der Reste R¹ oder R² für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl und der andere Rest R¹ oder R² für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-a (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = F, A = NR¹R²), worin R¹, R² die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-a.1 bis IA.1-a.495, in denen die Variablen R¹, R² gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

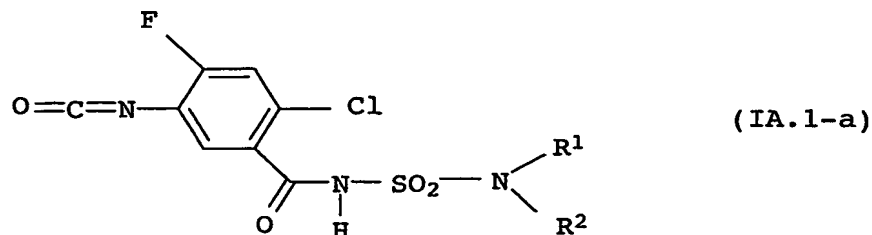


Tabelle 1:

	Nr.	R ¹	R ²
5	1	H	CH ₃
	2	H	C ₂ H ₅
	3	H	CH ₂ CH ₂ -Cl
	4	H	CH ₂ CH ₂ -CN
10	5	H	CH ₂ -CO-OCH ₃
	6	H	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	7	H	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	8	H	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	9	H	CH ₂ -C ₂ H ₅
15	10	H	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	11	H	CH(CH ₃) ₂
	12	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	13	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	14	H	C(CH ₃) ₃
20	15	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	16	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	17	H	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	18	H	CH ₂ -CH=CH ₂
25	19	H	CH(CH ₃)=CH ₂
	20	H	CH ₂ =CH-CH ₃
	21	H	CH ₂ -C≡CH
30	22	H	CH(CH ₃)-C≡CH
	23	H	Cyclopropyl
	24	H	CH ₂ -Cyclopropyl
	25	H	Cyclopentyl
	26	H	CH ₂ -Cyclopentyl
35	27	H	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	28	H	CH ₂ -(2-Furyl)
	29	H	CH ₂ -(3-Furyl)
	30	H	CH ₂ -(2-Thienyl)
40	31	H	CH ₂ -(3-Thienyl)
	32	H	Phenyl
	33	H	2-Chlorphenyl
	34	H	3-Chlorphenyl
	35	H	4-Chlorphenyl
45	36	H	2-Fluorphenyl
	37	H	3-Fluorphenyl
	38	H	4-Fluorphenyl

	Nr.	R ¹	R ²
5	39	H	2-Methylphenyl
	40	H	3-Methylphenyl
	41	H	4-Methylphenyl
	42	H	2-Methoxyphenyl
	43	H	3-Methoxyphenyl
10	44	H	4-Methoxyphenyl
	45	H	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	46	H	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	47	H	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	48	H	2-Nitrophenyl
15	49	H	3-Nitrophenyl
	50	H	4-Nitrophenyl
	51	H	2-(Dimethylamino)phenyl
	52	H	3-(Dimethylamino)phenyl
	53	H	4-(Dimethylamino)phenyl
20	54	H	2-(Trifluormethyl)phenyl
	55	H	3-(Trifluormethyl)phenyl
	56	H	4-(Trifluormethyl)phenyl
	57	H	3-(Phenoxy)phenyl
	58	H	4-(Phenoxy)phenyl
25	59	H	2,4-Difluorphenyl
	60	H	2,4-Dichlorphenyl
	61	H	3,4-Difluorphenyl
	62	H	3,4-Dichlorphenyl
	63	H	3,5-Difluorphenyl
30	64	H	3,5-Dichlorphenyl
	65	H	2-Pyridyl
	66	H	3-Pyridyl
	67	H	4-Pyridyl
	68	H	α -Naphthyl
35	69	H	Benzyl
	70	H	2-Chlorbenzyl
	71	H	3-Chlorbenzyl
	72	H	4-Chlorbenzyl
	73	H	2-Methoxybenzyl
40	74	H	3-Methoxybenzyl
	75	H	4-Methoxybenzyl
	76	CH ₃	CH ₃
	77	CH ₃	C ₂ H ₅

	Nr.	R ¹	R ²
5	78	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -Cl
	79	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CN
	80	CH ₃	CH ₂ -CO-OCH ₃
	81	CH ₃	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	82	CH ₃	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
10	83	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	84	CH ₃	CH ₂ -C ₂ H ₅
	85	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	86	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
	87	CH ₃	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
15	88	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	89	CH ₃	C(CH ₃) ₃
	90	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	91	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	92	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
20	93	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂
	94	CH ₃	CH(CH ₃)=CH ₂
	95	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₃
	96	CH ₃	CH ₂ -C≡CH
	97	CH ₃	CH(CH ₃)-C≡CH
25	98	CH ₃	Cyclopropyl
	99	CH ₃	CH ₂ -Cyclopropyl
	100	CH ₃	Cyclopentyl
	101	CH ₃	CH ₂ -Cyclopentyl
	102	CH ₃	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
30	103	CH ₃	CH ₂ -(2-Furyl)
	104	CH ₃	CH ₂ -(3-Furyl)
	105	CH ₃	CH ₂ -(2-Thienyl)
	106	CH ₃	CH ₂ -(3-Thienyl)
	107	CH ₃	Phenyl
35	108	CH ₃	2-Chlorophenyl
	109	CH ₃	3-Chlorophenyl
	110	CH ₃	4-Chlorophenyl
	111	CH ₃	2-Fluorophenyl
	112	CH ₃	3-Fluorophenyl
40	113	CH ₃	4-Fluorophenyl
	114	CH ₃	2-Methylphenyl
	115	CH ₃	3-Methylphenyl
	116	CH ₃	4-Methylphenyl

	Nr.	R ¹	R ²
5	117	CH ₃	2-Methoxyphenyl
	118	CH ₃	3-Methoxyphenyl
	119	CH ₃	4-Methoxyphenyl
	120	CH ₃	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	121	CH ₃	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
10	122	CH ₃	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	123	CH ₃	2-Nitrophenyl
	124	CH ₃	3-Nitrophenyl
	125	CH ₃	4-Nitrophenyl
	126	CH ₃	2-(Dimethylamino)phenyl
15	127	CH ₃	3-(Dimethylamino)phenyl
	128	CH ₃	4-(Dimethylamino)phenyl
	129	CH ₃	2-(Trifluormethyl)phenyl
	130	CH ₃	3-(Trifluormethyl)phenyl
	131	CH ₃	4-(Trifluormethyl)phenyl
20	132	CH ₃	3-(Phenoxy)phenyl
	133	CH ₃	4-(Phenoxy)phenyl
	134	CH ₃	2,4-Difluorphenyl
	135	CH ₃	2,4-Dichlorphenyl
	136	CH ₃	3,4-Difluorphenyl
25	137	CH ₃	3,4-Dichlorphenyl
	138	CH ₃	3,5-Difluorphenyl
	139	CH ₃	3,5-Dichlorphenyl
	140	CH ₃	2-Pyridyl
	141	CH ₃	3-Pyridyl
30	142	CH ₃	4-Pyridyl
	143	CH ₃	α -Naphthyl
	144	CH ₃	Benzyl
	145	CH ₃	2-Chlorbenzyl
	146	CH ₃	3-Chlorbenzyl
35	147	CH ₃	4-Chlorbenzyl
	148	CH ₃	2-Methoxybenzyl
	149	CH ₃	3-Methoxybenzyl
	150	CH ₃	4-Methoxybenzyl
	151	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
40	152	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
	153	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
	154	C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
	155	C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅

	Nr .	R ¹	R ²
5	156	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	157	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	158	C ₂ H ₅	CH ₂ -C ₂ H ₅
	159	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	160	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
10	161	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	162	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	163	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
	164	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	165	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
15	166	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	167	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
	168	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂
	169	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	170	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
20	171	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	172	C ₂ H ₅	Cyclopropyl
	173	C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopropyl
	174	C ₂ H ₅	Cyclopentyl
	175	C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopentyl
25	176	C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	177	C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Furyl)
	178	C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Furyl)
	179	C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Thienyl)
	180	C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Thienyl)
30	181	C ₂ H ₅	Phenyl
	182	C ₂ H ₅	2-Chlorophenyl
	183	C ₂ H ₅	3-Chlorophenyl
	184	C ₂ H ₅	4-Chlorophenyl
	185	C ₂ H ₅	2-Fluorophenyl
35	186	C ₂ H ₅	3-Fluorophenyl
	187	C ₂ H ₅	4-Fluorophenyl
	188	C ₂ H ₅	2-Methylphenyl
	189	C ₂ H ₅	3-Methylphenyl
	190	C ₂ H ₅	4-Methylphenyl
40	191	C ₂ H ₅	2-Methoxyphenyl
	192	C ₂ H ₅	3-Methoxyphenyl
	193	C ₂ H ₅	4-Methoxyphenyl
	194	C ₂ H ₅	2-(Methoxycarbonyl)phenyl

	Nr .	R ¹	R ²
	195	C ₂ H ₅	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	196	C ₂ H ₅	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
5	197	C ₂ H ₅	2-Nitrophenyl
	198	C ₂ H ₅	3-Nitrophenyl
	199	C ₂ H ₅	4-Nitrophenyl
	200	C ₂ H ₅	2-(Dimethylamino)phenyl
10	201	C ₂ H ₅	3-(Dimethylamino)phenyl
	202	C ₂ H ₅	4-(Dimethylamino)phenyl
	203	C ₂ H ₅	2-(Trifluormethyl)phenyl
	204	C ₂ H ₅	3-(Trifluormethyl)phenyl
	205	C ₂ H ₅	4-(Trifluormethyl)phenyl
15	206	C ₂ H ₅	3-(Phenoxy)phenyl
	207	C ₂ H ₅	4-(Phenoxy)phenyl
	208	C ₂ H ₅	2,4-Difluorophenyl
	209	C ₂ H ₅	2,4-Dichlorophenyl
20	210	C ₂ H ₅	3,4-Difluorophenyl
	211	C ₂ H ₅	3,4-Dichlorophenyl
	212	C ₂ H ₅	3,5-Difluorophenyl
	213	C ₂ H ₅	3,5-Dichlorophenyl
25	214	C ₂ H ₅	2-Pyridyl
	215	C ₂ H ₅	3-Pyridyl
	216	C ₂ H ₅	4-Pyridyl
	217	C ₂ H ₅	α -Naphthyl
30	218	C ₂ H ₅	Benzyl
	219	C ₂ H ₅	2-Chlorobenzyl
	220	C ₂ H ₅	3-Chlorobenzyl
	221	C ₂ H ₅	4-Chlorobenzyl
	222	C ₂ H ₅	2-Methoxybenzyl
35	223	C ₂ H ₅	3-Methoxybenzyl
	224	C ₂ H ₅	4-Methoxybenzyl
	225	CH ₂ -C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	226	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
40	227	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
	228	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
	229	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	230	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
45	231	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	232	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C ₂ H ₅
	233	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅

	Nr .	R ¹	R ²
	234	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
	235	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
5	236	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	237	CH ₂ -C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
	238	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	239	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
10	240	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	241	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
	242	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂
	243	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	244	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
15	245	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	246	CH ₂ -C ₂ H ₅	Cyclopropyl
	247	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopropyl
	248	CH ₂ -C ₂ H ₅	Cyclopentyl
20	249	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopentyl
	250	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	251	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Furyl)
	252	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Furyl)
25	253	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Thienyl)
	254	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Thienyl)
	255	CH ₂ -C ₂ H ₅	Phenyl
	256	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Chlorophenyl
	257	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Chlorophenyl
30	258	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Chlorophenyl
	259	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Fluorophenyl
	260	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Fluorophenyl
	261	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Fluorophenyl
35	262	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methylphenyl
	263	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methylphenyl
	264	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methylphenyl
	265	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methoxyphenyl
40	266	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methoxyphenyl
	267	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methoxyphenyl
	268	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	269	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	270	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
45	271	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Nitrophenyl
	272	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Nitrophenyl

	Nr.	R ¹	R ²
	273	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Nitrophenyl
	274	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Dimethylamino)phenyl
5	275	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Dimethylamino)phenyl
	276	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Dimethylamino)phenyl
	277	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Trifluormethyl)phenyl
	278	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Trifluormethyl)phenyl
10	279	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Trifluormethyl)phenyl
	280	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Phenoxy)phenyl
	281	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Phenoxy)phenyl
	282	CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-Difluorphenyl
	283	CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-Dichlorphenyl
15	284	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-Difluorphenyl
	285	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-Dichlorphenyl
	286	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-Difluorphenyl
	287	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-Dichlorphenyl
20	288	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Pyridyl
	289	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Pyridyl
	290	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Pyridyl
	291	CH ₂ -C ₂ H ₅	α -Naphthyl
25	292	CH ₂ -C ₂ H ₅	Benzyl
	293	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Chlorbenzyl
	294	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Chlorbenzyl
	295	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Chlorbenzyl
30	296	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methoxybenzyl
	297	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methoxybenzyl
	298	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methoxybenzyl
	299	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
	300	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
35	301	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
	302	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	303	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	304	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
40	305	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	306	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
	307	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	308	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
45	309	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
	310	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	311	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅

	Nr.	R ¹	R ²
5	312	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	313	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
	314	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂
	315	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	316	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
10	317	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	318	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	Cyclopropyl
	319	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopropyl
	320	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	Cyclopentyl
15	321	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -Cyclopentyl
	322	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	323	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Furyl)
	324	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Furyl)
	325	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-Thienyl)
20	326	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-Thienyl)
	327	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	Phenyl
	328	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Chlorophenyl
	329	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Chlorophenyl
25	330	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Chlorophenyl
	331	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Fluorophenyl
	332	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Fluorophenyl
	333	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Fluorophenyl
	334	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methylphenyl
30	335	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methylphenyl
	336	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methylphenyl
	337	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methoxyphenyl
	338	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methoxyphenyl
35	339	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methoxyphenyl
	340	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	341	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	342	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
40	343	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Nitrophenyl
	344	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Nitrophenyl
	345	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Nitrophenyl
	346	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Dimethylamino)phenyl
45	347	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Dimethylamino)phenyl
	348	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Dimethylamino)phenyl
	349	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(Trifluormethyl)phenyl
	350	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Trifluormethyl)phenyl

	Nr.	R ¹	R ²
	351	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Trifluormethyl)phenyl
	352	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(Phenoxy)phenyl
5	353	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(Phenoxy)phenyl
	354	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-Difluorophenyl
	355	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-Dichlorophenyl
	356	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-Difluorophenyl
10	357	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-Dichlorophenyl
	358	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-Difluorophenyl
	359	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-Dichlorophenyl
	360	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Pyridyl
	361	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Pyridyl
15	362	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Pyridyl
	363	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	α-Naphthyl
	364	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	Benzyl
	365	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Chlorobenzyl
20	366	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Chlorobenzyl
	367	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Chlorobenzyl
	368	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-Methoxybenzyl
	369	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-Methoxybenzyl
25	370	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-Methoxybenzyl
	371	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -Cl
	372	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -CN
	373	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CO-OCH ₃
	374	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
30	375	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	376	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	377	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
	378	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
35	379	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	380	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
	381	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	382	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
40	383	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	384	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH=CH ₂
	385	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)=CH ₂
	386	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ =CH-CH ₃
45	387	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -C≡CH
	388	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-C≡CH
	389	CH(CH ₃) ₂	Cyclopropyl

	Nr.	R ¹	R ²
5	390	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -Cyclopropyl
	391	CH(CH ₃) ₂	Cyclopentyl
	392	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -Cyclopentyl
	393	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	394	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(2-Furyl)
10	395	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(3-Furyl)
	396	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(2-Thienyl)
	397	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(3-Thienyl)
	398	CH(CH ₃) ₂	Phenyl
	399	CH(CH ₃) ₂	2-Chlorophenyl
15	400	CH(CH ₃) ₂	3-Chlorophenyl
	401	CH(CH ₃) ₂	4-Chlorophenyl
	402	CH(CH ₃) ₂	2-Fluorophenyl
	403	CH(CH ₃) ₂	3-Fluorophenyl
	404	CH(CH ₃) ₂	4-Fluorophenyl
20	405	CH(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl
	406	CH(CH ₃) ₂	3-Methylphenyl
	407	CH(CH ₃) ₂	4-Methylphenyl
	408	CH(CH ₃) ₂	2-Methoxyphenyl
	409	CH(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl
25	410	CH(CH ₃) ₂	4-Methoxyphenyl
	411	CH(CH ₃) ₂	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	412	CH(CH ₃) ₂	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	413	CH(CH ₃) ₂	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	414	CH(CH ₃) ₂	2-Nitrophenyl
30	415	CH(CH ₃) ₂	3-Nitrophenyl
	416	CH(CH ₃) ₂	4-Nitrophenyl
	417	CH(CH ₃) ₂	2-(Dimethylamino)phenyl
	418	CH(CH ₃) ₂	3-(Dimethylamino)phenyl
	419	CH(CH ₃) ₂	4-(Dimethylamino)phenyl
35	420	CH(CH ₃) ₂	2-(Trifluormethyl)phenyl
	421	CH(CH ₃) ₂	3-(Trifluormethyl)phenyl
	422	CH(CH ₃) ₂	4-(Trifluormethyl)phenyl
	423	CH(CH ₃) ₂	3-(Phenoxy)phenyl
	424	CH(CH ₃) ₂	4-(Phenoxy)phenyl
40	425	CH(CH ₃) ₂	2,4-Difluorophenyl
	426	CH(CH ₃) ₂	2,4-Dichlorophenyl
	427	CH(CH ₃) ₂	3,4-Difluorophenyl
	428	CH(CH ₃) ₂	3,4-Dichlorophenyl

	Nr.	R ¹	R ²
5	429	CH(CH ₃) ₂	3,5-Difluorphenyl
	430	CH(CH ₃) ₂	3,5-Dichlorphenyl
	431	CH(CH ₃) ₂	2-Pyridyl
	432	CH(CH ₃) ₂	3-Pyridyl
	433	CH(CH ₃) ₂	4-Pyridyl
10	434	CH(CH ₃) ₂	α-Naphthyl
	435	CH(CH ₃) ₂	Benzyl
	436	CH(CH ₃) ₂	2-Chlorbenzyl
	437	CH(CH ₃) ₂	3-Chlorbenzyl
	438	CH(CH ₃) ₂	4-Chlorbenzyl
15	439	CH(CH ₃) ₂	2-Methoxybenzyl
	440	CH(CH ₃) ₂	3-Methoxybenzyl
	441	CH(CH ₃) ₂	4-Methoxybenzyl
	442	-(CH ₂) ₄ -	
	443	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	
20	444	H	Cyclohexyl
	445	CH ₃	Cyclohexyl
	446	C ₂ H ₅	Cyclohexyl
	447	n-C ₃ H ₇	Cyclohexyl
	448	i-C ₃ H ₇	Cyclohexyl
25	449	n-C ₄ H ₉	Cyclohexyl
	450	i-C ₄ H ₉	Cyclohexyl
	451	sek.-C ₄ H ₉	Cyclohexyl
	452	tert.-C ₄ H ₉	Cyclohexyl
30	453	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	454	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	455	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	456	n-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	457	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35	458	n-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	459	i-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	460	sek.-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	461	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40	462	H	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	463	CH ₃	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	464	C ₂ H ₅	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	465	n-C ₃ H ₇	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	466	i-C ₃ H ₇	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
45	467	n-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂

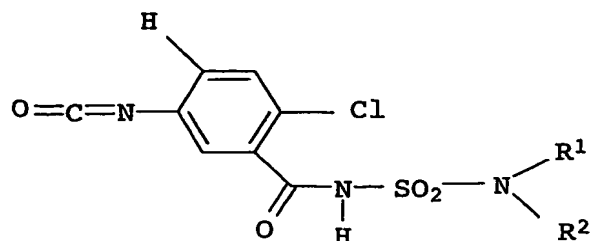
37

Nr.	R ¹	R ²
468	i-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
469	sek.-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
470	tert.-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
471	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
472	CH ₃	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
473	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
474	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
475	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
476	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
477	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
478	sek.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
479	tert.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
480	CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂	
481	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	
482	CH=CH-CH ₂ -CH ₂	
483	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	
484	CH ₂ -CH ₂ -O-CH(CH ₃)-CH ₂	
485	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(CH ₃)	
486	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂	
487	CH ₂ -CH(CH ₃)-O-CH(CH ₃)-CH ₂	
488	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₂	
489	CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	
490	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)	
491	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂	
492	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂	
493	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)	
494	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)-CH ₂	
495	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)-CH ₂ -CH ₂	

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-b (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = H, A = NR¹R²), worin R¹, R² die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-b.1 bis IA.1-b.495, in denen die Variablen R¹, R² gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

38

5

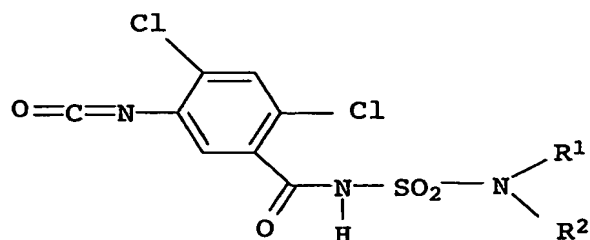


(IA.1-b)

10 Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-c (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit $R^a = Cl$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = Cl$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen

15 sind die Verbindungen IA.1-c.1 bis IA.1-c.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

20



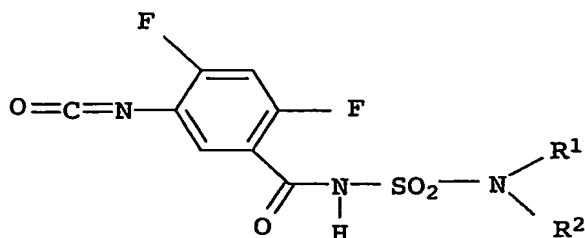
(IA.1-c)

25

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-d (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit $R^a = F$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-d.1 bis IA.1-d.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

35

40



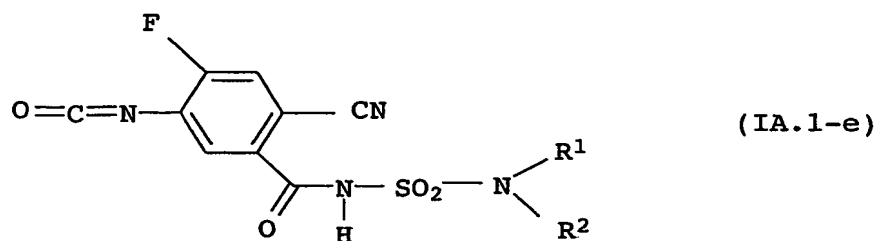
(IA.1-d)

45

39

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-e (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{CN}$ und $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$ und $R^c = \text{F}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten 5 Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-e.1 bis IA.1-e.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

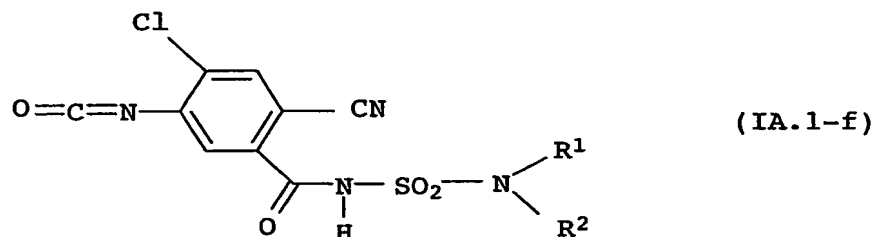
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-f (\equiv I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{CN}$ und $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$ und $R^c = \text{Cl}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-f.1 bis IA.1-f.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



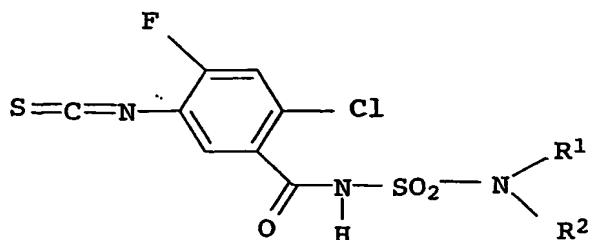
35

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-g (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{Cl}$ und $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$ und $R^c = \text{F}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-g.1 bis IA.1-g.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

45

40

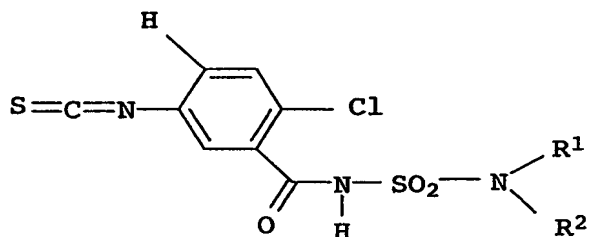
5



(IA.1-g)

10 Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-
säureamide der Formel IA.1-h (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit
R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = H, A = NR¹R²), worin R¹,
R² die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten
Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind
15 die Verbindungen IA.1-h.1 bis IA.1-h.495, in denen die Variablen
R¹, R² gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Be-
deutungen aufweisen.

20

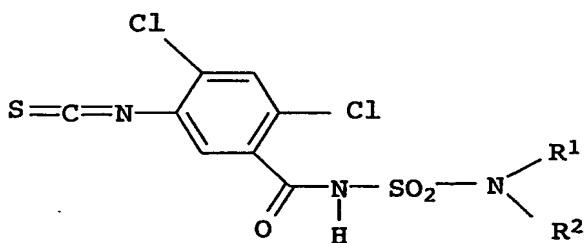


(IA.1-h)

25

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-
säureamide der Formel IA.1-i (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit
30 R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = Cl, A = NR¹R²), worin
R¹, R² die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genann-
ten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen
sind die Verbindungen IA.1-i.1 bis IA.1-i.495, in denen die Va-
riablen R¹, R² gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angege-
35 benen Bedeutungen aufweisen.

40



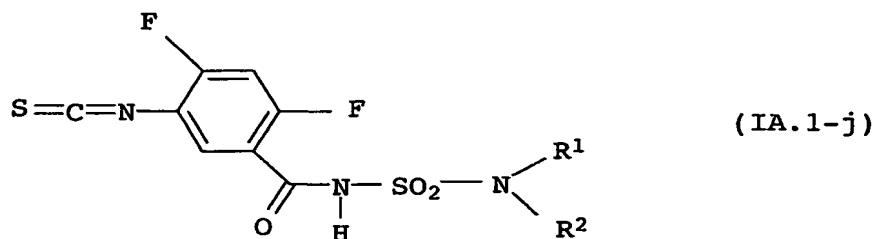
(IA.1-i)

45

41

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-j (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit $R^a = F$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten 5 Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-j.1 bis IA.1-j.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

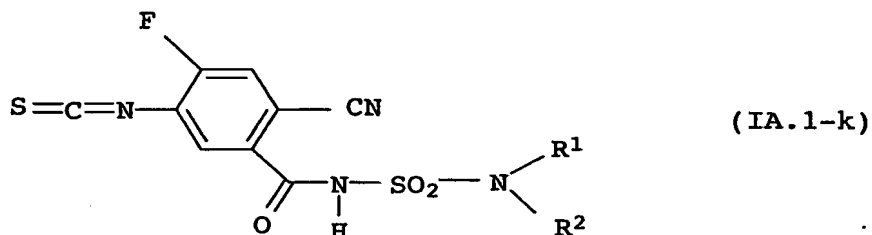
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-k (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit $R^a = CN$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-k.1 bis IA.1-k.495, in denen die Variablen 25 R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



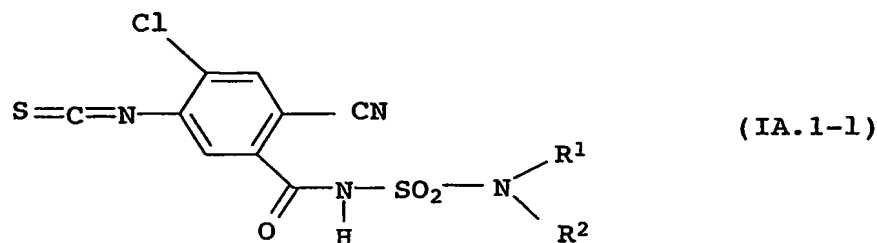
35

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-l (\equiv I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit $R^a = CN$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = Cl$, A = NR^1R^2), worin 40 R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-l.1 bis IA.1-l.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

45

42

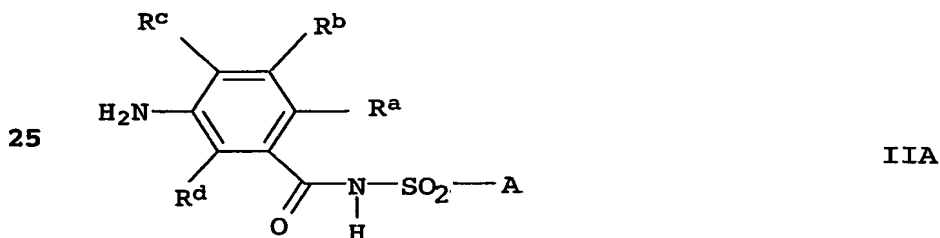
5



10 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Edukt Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel II eingesetzt. Diese sind ebenfalls neu und stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung der Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide I dar. Bezüglich des Herstellungsverfahrens wird auf das zuvor Gesagte verwiesen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Anilinverbindungen der Formel II, insbesondere Verbindungen der Formel IIA (\equiv II mit Ar = Ar-1),

20

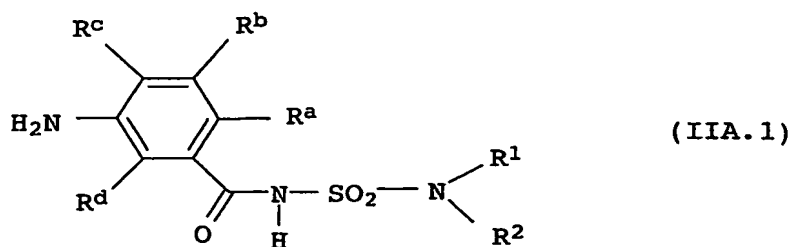


30 worin R^a , R^b , R^c , R^d und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In der Formel IIA stehen R^a , R^b , R^c , R^d und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindung I als bevorzugt für diese Variablen genannt wurden.

35

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IIA.1,

40

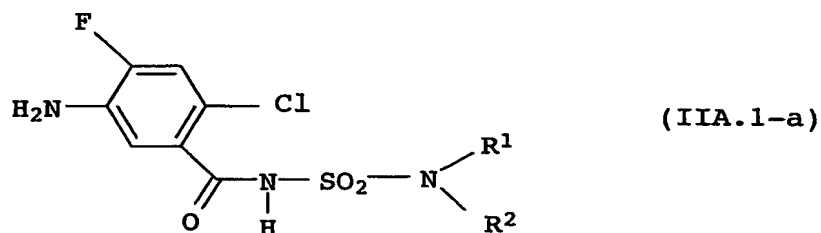


45

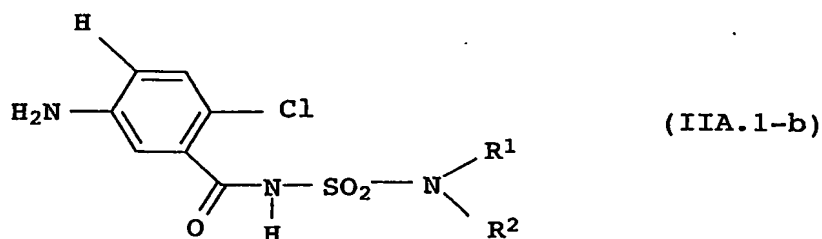
43

in denen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In Formel IIA.1 weisen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d vorzugsweise die Bedeutung auf, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen IA.1 als bevorzugt genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-a (\equiv II mit $Ar = Ar-1$ mit $R^a = Cl$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, $A = NR^1R^2$), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-a.1 bis IIA.1-a.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-b (\equiv II mit $Ar = Ar-1$ mit $R^a = Cl$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = H$, $A = NR^1R^2$), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-b.1 bis IIA.1-b.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



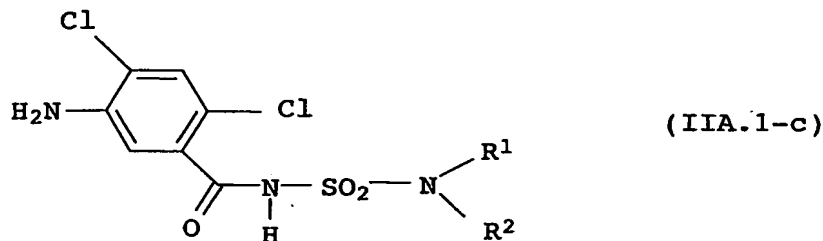
Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-c (\equiv II mit $Ar = Ar-1$ mit $R^a = Cl$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = Cl$, $A = NR^1R^2$), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen

44

gen IIA.1-c.1 bis IIA.1-c.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

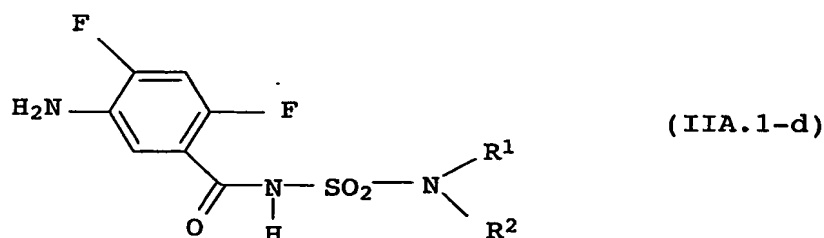
5

10



Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-d (\equiv II mit Ar = Ar-1 mit $R^a = F$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-d.1 bis IIA.1-d.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

25



30

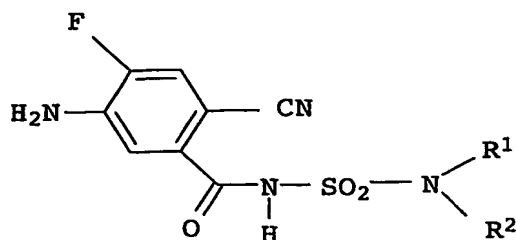
Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-e (\equiv II mit Ar = Ar-1 mit $R^a = CN$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = F$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-e.1 bis IIA.1-e.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

40

45

45

5

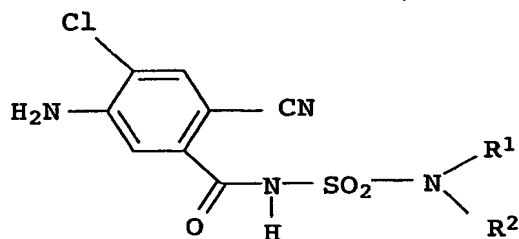


(IIA.1-e)

10 Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-f (\equiv II mit Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{CN}$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = \text{Cl}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, auf-

15 weisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-f.1 bis IIA.1-f.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

20



(IIA.1-f)

25

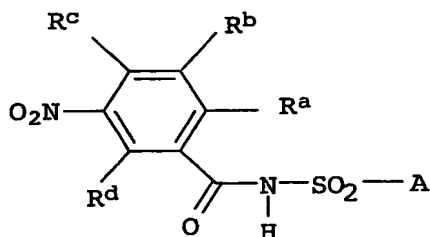
Die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel V sind ebenfalls neu und stellen ebenfalls wertvolle Zwischenprodukte

30 zur Herstellung der Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide I dar. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Nitroverbindungen der Formel V, insbesondere Verbindungen der Formel VA (\equiv V

35 mit Ar = Ar-1) ,

40



VA

45

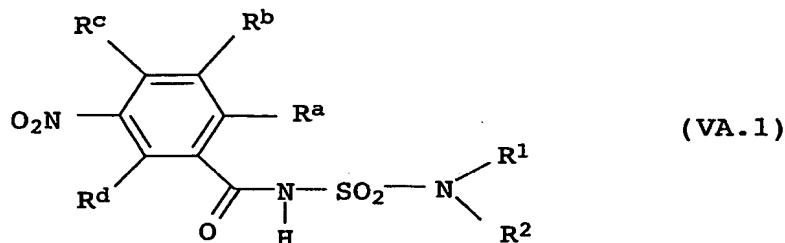
46

worin R^a , R^b , R^c , R^d und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In der Formel VA stehen R^a , R^b , R^c , R^d und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindung I als bevorzugt für diese 5 Variablen genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel VA.1,

10

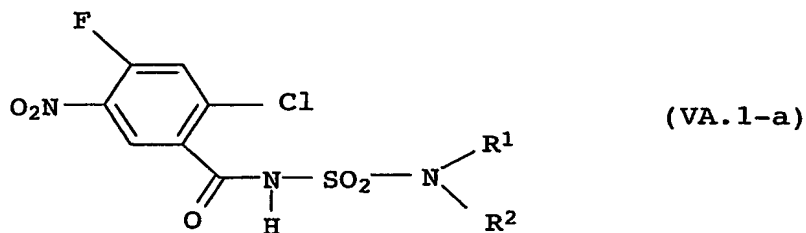
15



in denen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In Formel VA.1 weisen die Variablen R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d vorzugsweise die Bedeutung auf, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen IA.1 als bevorzugt genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-a (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = F, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-a.1 bis VA.1-a.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

35



40

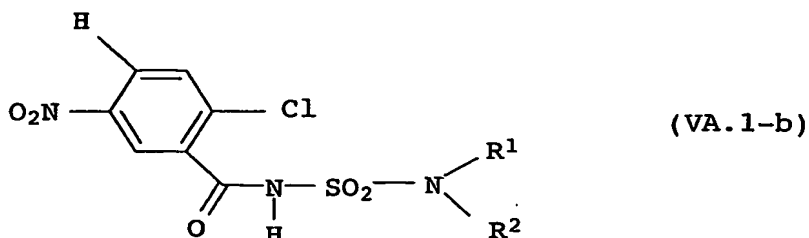
Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-b (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit R^a = Cl und R^b = R^d = Wasserstoff und R^c = H, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-b.1 bis VA.1-b.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemein-

47

sam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

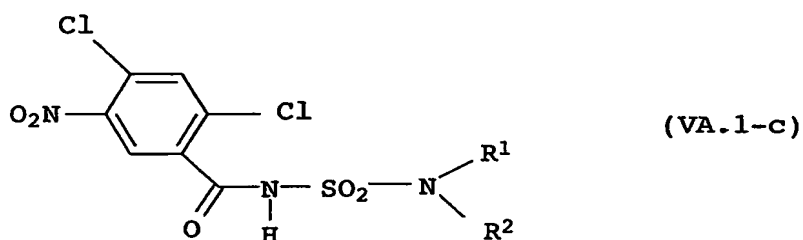
5

10



Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-c (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{Cl}$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = \text{Cl}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-c.1 bis VA.1-c.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

25

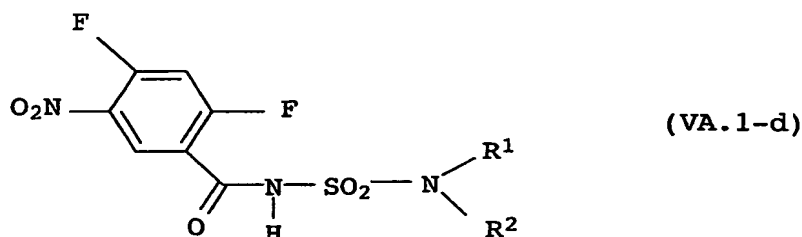


30

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-d (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{F}$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = \text{F}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-d.1 bis VA.1-d.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

40

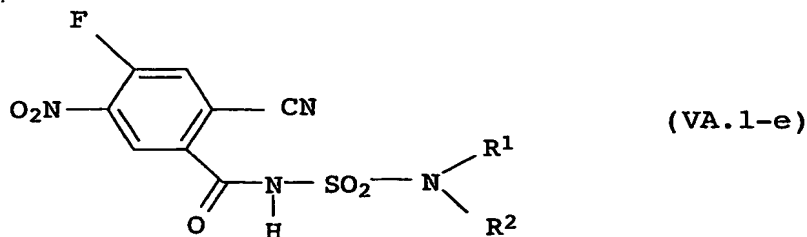
45



48

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-e (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{CN}$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = \text{F}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, auf-
5 weisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-e.1 bis VA.1-e.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

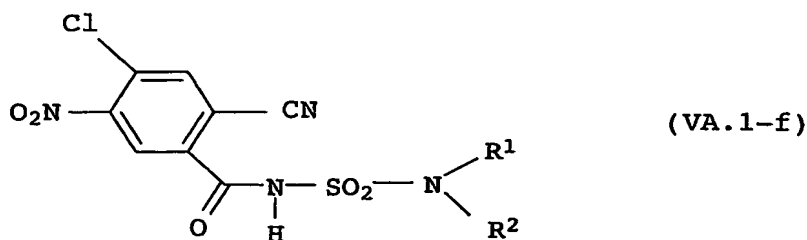
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-f (\equiv V mit Ar = Ar-1 mit $R^a = \text{CN}$ und $R^b = R^d =$ Wasserstoff und $R^c = \text{Cl}$, A = NR^1R^2), worin R^1 , R^2 die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, auf-
weisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-f.1 bis VA.1-f.495, in denen die Variablen R^1 , R^2 gemein-
25 sam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



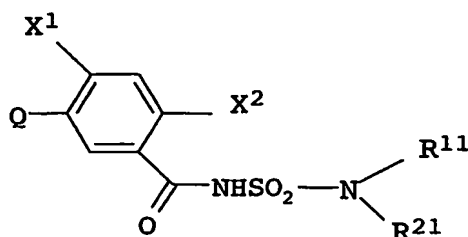
35

Die erfindungsgemäßen bifunktionellen Phenyliso(thio)cyanate I können als Ausgangsmaterialien für pharmakologisch aktive Verbindungen oder Pflanzenschutzwirkstoffe verwendet werden. Beispiels-
40 weise werden in der WO 01/83459 herbizide 3-(Triazolidindion) substituierte Benzoessäuresulfamoylamide der nachfolgenden allgemeinen Formel beschrieben,

45

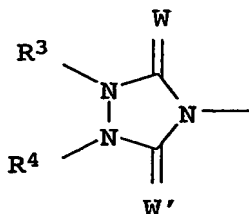
49

5



worin X^1 für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, X^2 für Wasser-
 10 stoff, CN, CS-NH₂, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, R^{11} ,
 R^{21} für die zuvor für R^1 , R^2 angegebenen Bedeutungen und insbeson-
 dere für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Hydroxy,
 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Alkynyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Phe-
 nyl, Benzyl oder C_5 - C_7 -Cycloalkenyl stehen oder R^{11} , R^{21} zusammen
 15 mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3- bis
 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden und Q für einen Rest
 der Formel a

20



(a)

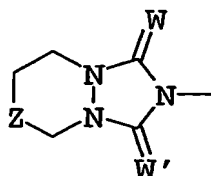
25

steht, worin W die zuvor genannten Bedeutungen aufweist, W' für O
 oder S steht und R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen der
 30 folgenden Reste stehen: Wasserstoff, Cyano, Amino, C_1 - C_6 -Alkyl,
 C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_7 -Cycloalkyl,
 C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, Benzyl, OR⁵
 (worin R^5 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl,
 C_3 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, gegebenenfalls sub-
 35 stituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl
 steht), C_1 - C_3 -Cyanoalkyl, oder R^3 und R^4 zusammen mit den Stick-
 stoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis sieben-
 gliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff, eine
 Gruppe NR⁶ (worin R^6 die zuvor genannten Bedeutungen aufweist)
 40 oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus bilden, der gegebe-
 nenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substi-
 tuiert ist,

und insbesondere für einen Rest der Formel b steht:

45

50



(b)

5

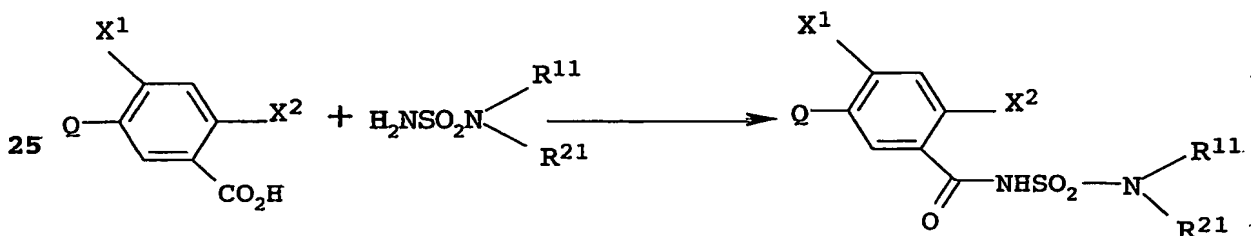
worin W die zuvor genannte Bedeutung und W', Z unabhängig voneinander für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

10

Die in der WO 01/83459 beschriebenen Herbizide sind nicht immer in ausreichender Ausbeute und Reinheit zugänglich. Die dort beschriebenen Verfahren beruhen beispielsweise:

- 15 A) auf der Kondensation einer substituierten Benzoesäure mit einem substituierten Sulfamidsäureamid in Gegenwart von N,N-Carbonyldiimidazol (CDI) oder Umwandlung der Carbonsäure in ihr Säurechlorid und anschließende Umsetzung des Säurechlorids mit dem Sulfamidsäureamid.

20



- 30 Hierbei können die Variablen R¹¹, R²¹, X¹ und X² die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen und Q steht für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, z. B. für einen Rest a oder b.

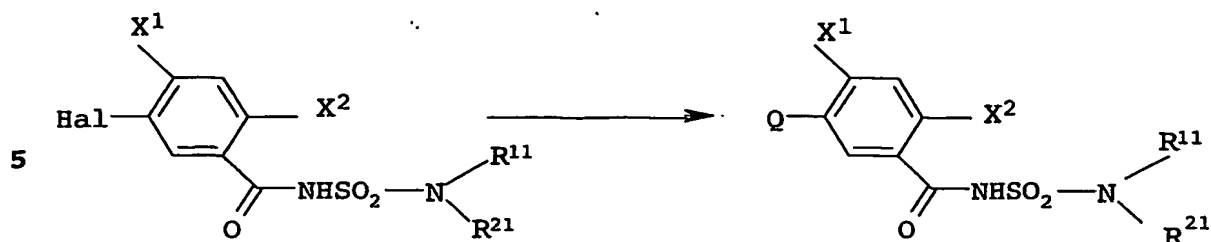
35 Nachteilig an dem Verfahren ist, dass die eingesetzte Benzoesäure erst durch Spaltung mit Bortribromid bei entsprechendem Salzanfall aus dem vorangehenden Ester erhältlich ist. Zudem liegt die Ausbeute der Kondensation mit Sulfamidsäureamiden nur zwischen 16 und 45 %. Auch der Umweg über ein vorher hergestelltes Säurechlorid führt in nur 26 % Ausbeute zu dem gewünschten Benzoylsulfamidsäureamid, das zudem chromatographisch von seinen Verunreinigungen befreit werden muss.

40

- B) Ersatz eines Halogenrestes durch den heterocyclischen Rest Q:

45

51



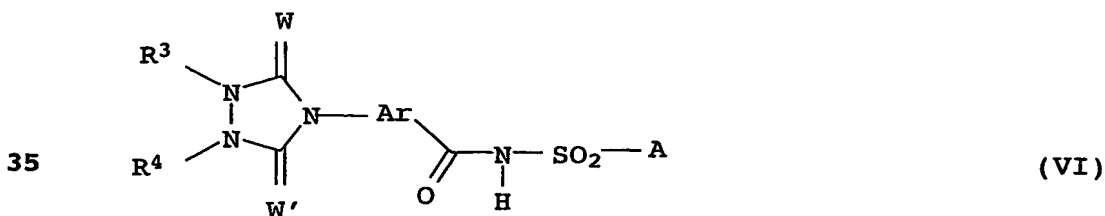
- 10 Hierbei können die Variablen R¹¹, R²¹, X¹ und X² die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, Hal steht für Fluor, Chlor oder Brom und Q steht für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, z. B. für einen Rest a oder b.
- 15 Nachteile dieses Verfahrens sind, dass der eingesetzte Halogenaromat erst umständlich über eine Sandmeyer-Reaktion bereitgestellt werden muss und außerdem die unbefriedigende Selektivität bei der Reaktion der 5-Halogen substituierten Verbindung im Vergleich zu den im gleichen Molekül enthaltenen -
- 20 aktivierten - 2,4-Dihalogensubstituenten.

Nach dem Stand der Technik sind daher alle bisherigen Verfahren zur Herstellung von 3-(Triazolidindion) substituierten Benzoylsulfamoylamiden und deren Schwefel-Analoga im Hinblick auf einen

25 kurzen Reaktionsverlauf, Einfachheit der Reaktionsführung, Ausbeuten und Reinheit der Endprodukte noch nicht hinreichend zufriedenstellend und daher nicht wirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit auch die Aufgabe zugrunde,

30 ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VI,



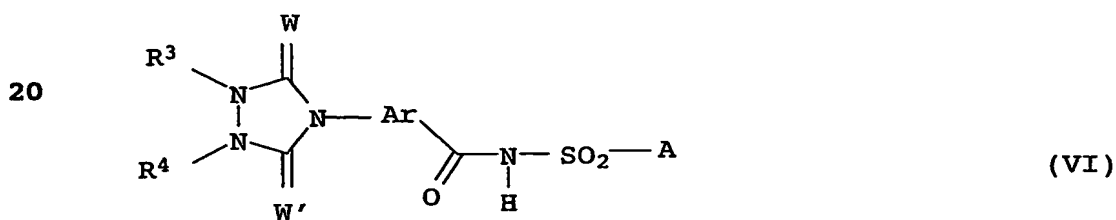
- 40 bereitzustellen, worin W, Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, W' für O oder S steht, und R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Amino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Benzyl, OR⁵
- 45 (worin R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl

52

steht), C₁-C₃-Cyanoalkyl, stehen, oder R³ und R⁴ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff, eine Gruppe NR⁶ (worin R⁶ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bilden.

Überraschend wurde nun gefunden, dass man ausgehend von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, insbesondere der Formel IA, die in WO 01/83459 beschriebenen Verbindungen der Formel VI sehr viel einfacher, ohne Nebenreaktionen und in höherer Ausbeute und Reinheit herstellen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel VI

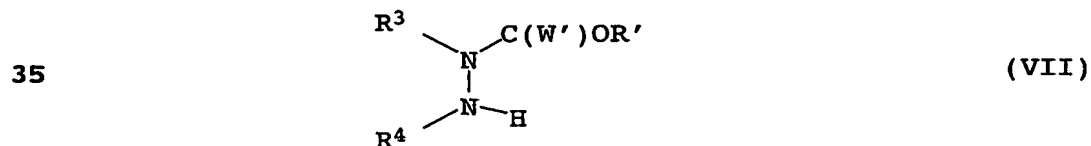


25

worin R³, R⁴, W, W', Ar, A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,

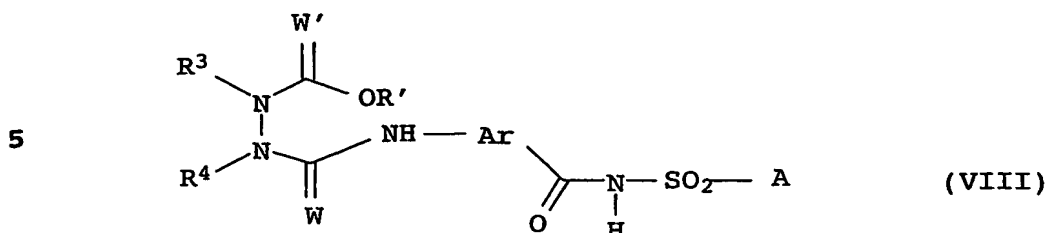
30 umfassend die Schritte

(i) Umsetzung einer Verbindung der Formel I wie zuvor definiert, mit einem Oxadiazincarbonsäureester der Formel VII,



worin W' die zuvor genannte Bedeutung aufweist und R' für C₁-C₄-Alkyl steht, wobei man ein Harnstoffderivat der Formel VIII erhält,

45



- 10 worin die Variablen R^3 , R^4 , R' , W , W' , Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, und

(ii) Cyclisierung des erhaltenen Zwischenproduktes VIII, wobei man eine Verbindung der Formel VI erhält.

- 15 Die Durchführung des Schritts (i) erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. wie in der WO 02/20531 beschrieben. In der Regel gibt man das erfindungsgemäße Iso(thio)cyanat der Formel I zu einer Verbindung der Formel VII, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, zu. Als Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe wie Pentan, 20 Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykolether wie Di- 25 methylglykolether, Diethylglykolether, Diethylenglykoldimethylether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutyrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril 30 oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel in Betracht. Die Zugabe erfolgt in der Regel innerhalb 5 bis 30 Minuten. Üblicherweise beträgt die Temperatur während der Zugabe 10 bis 25 °C. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 0,5 bis 24 Stunden bei 20 bis 80 °C nach. Selbstverständlich kann man auch das 35 Iso(thio)cyanat I in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen und die Verbindung VII zugeben und dann die Reaktion wie oben beschrieben zu Ende führen. Üblicherweise setzt man 0,9 bis 1,4 mol, vorzugsweise 0,95 bis 1,1 mol und besonders bevorzugt 0,98 bis 1,15 mol der Verbindung VII pro mol der Verbindung I ein. Die 40 in Schritt (i) eingesetzte Verbindung der allgemeinen Formel VII ist bekannt oder lässt sich in Anlehnung an das in der WO 02/20531 beschriebene Verfahren herstellen.

- Schritt (ii) erfolgt wiederum in an sich bekannter Weise, z. B. 45 wie in der WO 02/20531 beschrieben, indem man die Verbindung der Formel VIII mit einer Base behandelt.

54

Als Base kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die das azide Proton der NH-Gruppe der Harnstofffunktion in den Verbindungen der Formel VIII abstrahieren können. Hierzu zählen Oxobasen, Stickstoffbasen und Hydridbasen.

5

Zu den Oxobasen zählen beispielsweise anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalihydrogencarbonate sowie Alkali- und Erdalkalicarbonate, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumhydroxid, -hydrogencarbonat oder -carbonat. Ebenfalls geeignete Oxobasen sind Alkalimetallalkoholate, insbesondere des Lithiums, Natriums oder Kaliums, wobei man in der Regel Alkoholate von C₁-C₆- vorzugsweise C₁-C₄-Alkanolen wie Natrium- oder Kaliummethyllat, -ethylat, -n-butylat oder tert.-butylat einsetzt. Zu den Stickstoffbasen zählen primäre, sekundäre oder vorzugsweise tertiäre Amine z. B. Trialkylamine wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, cycloaliphatische Amine wie N, N-Dimethylcyclohexylamin, cyclische Amine wie Azabicyclo[2.2.2]octan (= Triethylendiamin), N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpiperidin, Dialkylaniline wie Dimethylaminoanilin, p-Dimethylaminopyridin, weiterhin aromatische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, α -, β - oder γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin, Chinolin, Chinazolin, Chinoxalin, Pyrimidin, sowie tertiäre Amide, z. B. Dimethylformamid, Ameisensäure-N-methylamidid, N-Methylpyrrolidon oder Tetramethylharnstoff.

25

Hydridbasen sind beispielsweise Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid. Bevorzugte Basen sind tertiäre Amine, insbesondere Trialkylamine.

30 Vorzugsweise setzt man 0,9 bis 1,4 mol, insbesondere 0,95 bis 1,2 mol und besonders bevorzugt 0,98 bis 1,15 mol der Verbindung VIII pro mol Base ein.

Zur Umsetzung von Verbindung VIII mit der Base legt man vorzugsweise die Verbindung VIII in einem der vorgenannten Lösungsmittel oder einen Lösungsmittelgemisch vor, gibt unter Durchmischen, z. B. unter Rühren, die Base in den Reaktionsansatz. Vorzugsweise erfolgt die Basenzugabe bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 10 bis 30 °C.

40

In der Regel wird man dann zur Vervollständigung der Reaktion die Komponenten noch 10 Minuten bis 48 Stunden bei 20 bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C und insbesondere 20 bis 60 °C nachreagieren lassen. Die Reaktion ist bei Thioharnstoffen der Formel VIII (W = S) im allgemeinen nach 0,5 bis 10 Stunden, bei Harnstoffen der Formel VIII (W = O) nach 4 bis 48 Stunden und insbesondere nach 8 bis 24 Stunden weitgehend vollständig (Umsatz > 90%). Man

55

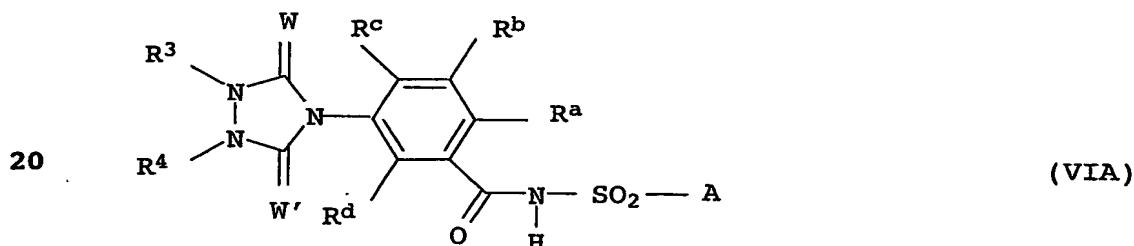
kann jedoch auch die Base, vorzugsweise in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen, und dann die Verbindung VIII zugeben und wie oben die Reaktion zu Ende führen.

- 5 Die Konzentration der Edukte im Lösungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 mol/l, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 2 mol/l.

Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise wässrig extraktiv, durch Dialyse und/oder chromatographisch.

Insbesondere betrifft das vorliegende Verfahren die Herstellung der Verbindungen VIA

15



- 25 worin R^3 und R^4 die zuvor genannten Bedeutungen, die Variablen W , W' , R^a , R^b , R^c , R^d , A die zuvor genannten Bedeutungen, und insbesondere die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindung IA als bevorzugt für diese Variablen genannten Bedeutungen aufweisen. Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung
- 30 der Verbindung VIA eingesetzte Verbindung ist dann eine Verbindungen der Formel IA, vorzugsweise eine Verbindung der Formel IA.1.

Eine bevorzugte Verbindung der Formel VII ist beispielsweise eine

35 Verbindung der Formel (VII')



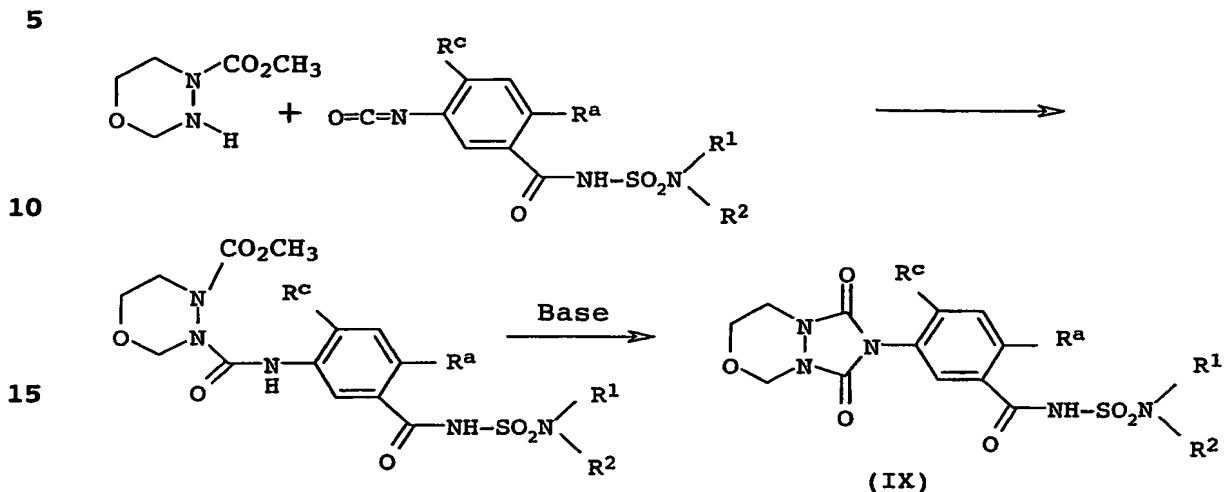
worin Z für O oder S und R' für C_1 - C_4 -Alkyl steht. Diese Verbindung ist aus der WO 02/20531 bekannt.

- 45 Insbesondere gelingt es auf diesem Weg, ausgehend von den Verbindungen der Formel IA, gemäß dem folgenden Schema 3, Verbindungen der Formel IX (= Verbindung VIA mit $R^b = R^d = H$, $A = NR^1R^2$, $W = W'$

56

= O und R^3 , R^4 stehen für $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$) herzustellen.

Schema 3:



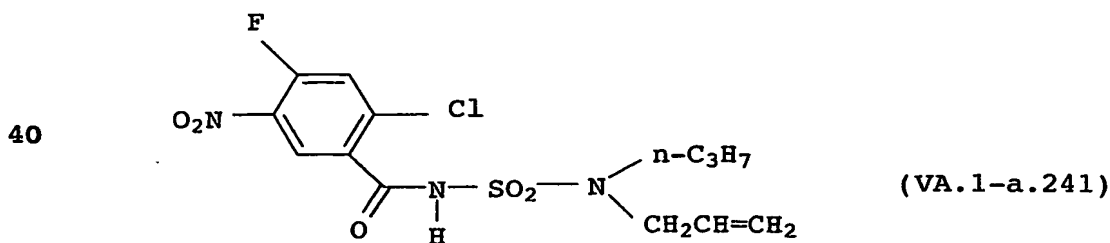
20 Die Variablen R^a , R^c , R^1 und R^2 weisen hierin die zuvor genannten Bedeutungen auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dem in der WO 01/83459 beschriebenen Verfahren hinsichtlich Ausbeute und Reinheit überlegen. Außerdem ist es sehr viel einfacher durchzuführen. Bezüglich der Nachteile des aus der WO 01/83459 bekannten Verfahrens sei auf das zuvor Gesagte verwiesen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung

I Herstellung der Nitrobenzoylsulfamidsäureamide (Vorstufe der allgemeinen Formel VA.1; Vorprodukte VA.1-1 bis VA.1-24):

Beispiel 1: N-(2-Chlor-4-fluor-5-nitro-benzoyl)-N'-n-propyl-N'-allylsulfamid (VA.1-a.241)



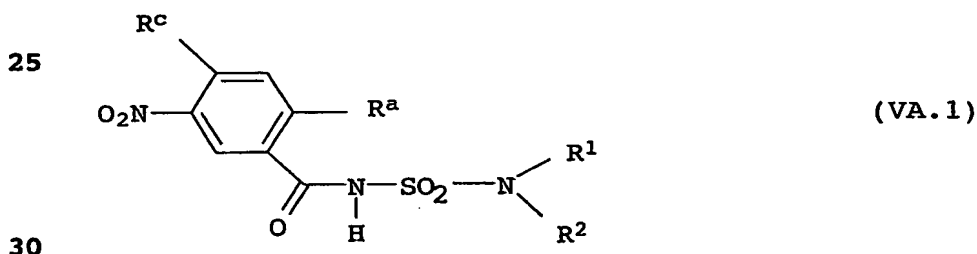
45

57

Bei -5 °C bis 0 °C gab man zu einer Mischung von 8,50 g (0,048 mol) N'-Propyl-N'-allylsulfamid, 10,38 g (0,103 mol) Triethylamin und 0,09 g (0,736 mmol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin in 90 ml Methylenchlorid unter Rühren innerhalb 30 Minuten 11,62 g (0,0474 mol) 2-Chlor-4-fluor-5-nitrobenzoylchlorid in 50 ml Methylenchlorid. Man spülte mit 10 ml des Lösungsmittels nach. Man rührte zunächst 1 Stunde bei 0 °C und anschließend 2 Stunden bei 22 °C nach. Anschließend gab man 50 ml 1N Salzsäure zu, rührte und trennte die Phasen. Man wusch die organische Phase noch zweimal mit 1N Salzsäure und extrahierte die wässrige Phase mit Methylenchlorid. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat filtrierte man und engte die Lösung ein. Den Rückstand verrührte man mit Diethylether/Pentan, saugte ab und trocknete, wobei man 18,41 g (91,9% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt (Schmp.) von 110-112 °C erhielt.

In analoger Weise wurden die in Tabelle 2 angegebenen Vorstufen VA.1 (Verbindungen der Formel VI mit Ar = Ar-1 mit R^b, R^d = H mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für R¹ und R²) der Beispiele 2 bis 24 erhalten.

Tabelle 2:



Beispiel / Nr. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]/ ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
1 VA.1-a.241	F	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	110-112
2 VA.1-a.490	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		137 - 138
3 VA.1-a.387	F	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	160 - 161
4 VA.1-b.492	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		151 - 152
5 VA.1-b.241	H	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	132 - 134
6 VA.1-b.387	H	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	138 - 140
7 VA.1-a.86	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	121 - 122

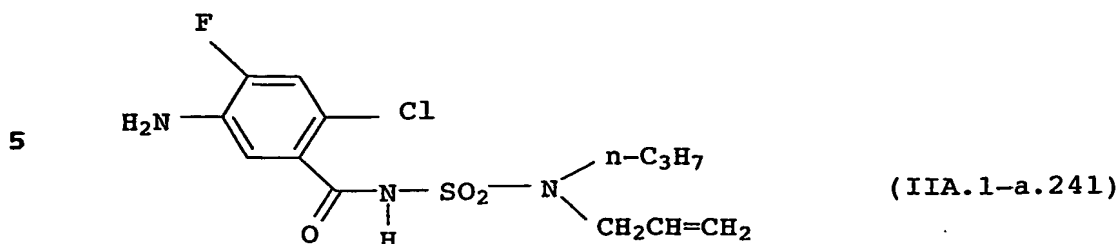
	Beispiel / Nr. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]/ ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
5	8 VA.1-a.76	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
	9 VA.1-a.77	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	10 VA.1-a.84	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
10	11 VA.1-a.98	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
	12 VA.1-a.85	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
	13 VA.1-a.88	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
15	14 VA.1-a.87	F	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
	15 VA.1-a.89	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	16 VA.1-a.93	F	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
20	17 VA.1-a.96	F	Cl	CH ₃	HC≡C-CH ₂	
	18 VA.1-a.107	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	19 VA.1-a.445	F	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
25	20 VA.1-a.181	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	21 VA.1-a.446	F	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
	22 VA.1-a.160	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
30	23 VA.1-a.167	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	
	24 VA.1.-b.87	H	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	8,4 (d, 1H), 8,2 (m, 1H), 7,6 (d, 1H), 4,0 (sept., 1H), 2,9 (s, 3H), 1,5 (m, 2H), 1,2 (d, 6H), 0,9 (t, 3H).

1) Verbindungsnummer gemäß Tabelle 1

- 40 II Herstellung der Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel IIA (Vorprodukte IIA.1):

IIa Reduktion der Nitrogruppe mit Eisenpulver in Essigsäure

- 45 Beispiel 25: N-(5-Amino-2-chlor-4-fluor-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propylsulfamid (IIA.1-a.241)

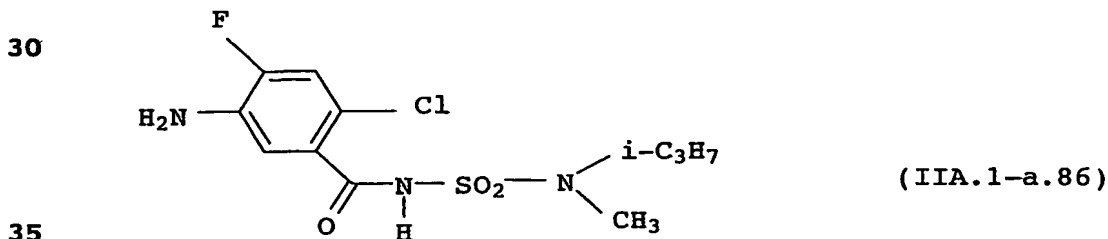


10

Zu einer Suspension von 7,54 g (135,072 mmol) Eisenpulver in 60 ml Essigsäure gab man unter Rühren innerhalb 25 Minuten eine Lösung von 17,1 g (45,02 mmol) der Verbindung VA.1-a.241 aus Beispiel 1 in einer Mischung von 5 ml Tetrahydrofuran und 40 ml Essigsäure bei 70 bis 75 °C. Man rührte noch 1 Stunde bei 70 bis 75 °C nach, ließ abkühlen und engte im Vakuum ein. Man rührte den Rückstand mit Essigester, filtrierte und wusch den Niederschlag mit Essigester. Man rührte das Filtrat mit Aktivkohle und Magnesiumsulfat, filtrierte, wusch und engte ein. Nach dem Anteigen des Rückstands mit Essigester, Verrühren mit Pentan, Absaugen und Trocknen erhielt man 12,1 g (75,3% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 104 bis 106 °C.

25 I Ib Katalytische Hydrierung der Nitrogruppe

Beispiel 31: N-(5-Amino-2-chlor-4-fluor-benzoyl)-N'-methyl-N'-isopropylsulfamid (IIA.1-a.86)



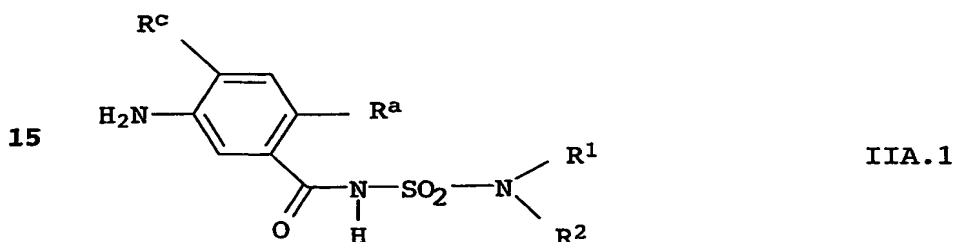
Man legte 112,0 g (0,317 mol) der Verbindung VA.1-a.86 aus Beispiel 7 und 100 g Raney-Nickel in 1200 ml Methanol in einer Hydrierapparatur vor. Unter Rühren spülte man mit 10 l Stickstoff und mit 10 l Wasserstoff. Unter Rühren hydrierte man bei 22 - 23 °C mit 0,1 bar Wasserstoff. Insgesamt wurden 21,3 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abblasen des Überdrucks spülte man erneut mit 10 l Stickstoff. Man saugte das Reaktionsgemisch über Kieselgel ab und engte das Filtrat im Vakuum ein. Man erhielt 100,5 g

60

(97 % der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 160 - 162 °C (HPLC-Reinheit: 99,1 %).

In analoger Weise wurden ausgehend von den in Tabelle 2 angegebenen Nitrobenzoylsulfamidssäureamiden VA.1 die in Tabelle 3 angegebenen Vorstufen IIA (Verbindungen der Formel II mit Ar = Ar-1 mit R^b, R^d = H mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für R¹ und R²) der Beispiele 26 bis Beispiel 48 erhalten.

10 Tabelle 3:



20

Beispiel / Nr. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]/ ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
25 IIA.1-a.241	F	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	104 - 106
25 26 IIA.1-a.492	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		144 - 145
27 IIA.1-a.387	F	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	153 - 154
28 IIA.1-b.492	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		139
30 29 IIA.1-b.241	H	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	138
30 IIA.1-b.387	H	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	139 - 140
31 IIA.1-a.86	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	160 - 162
32 IIA.1-a.76	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
33 IIA.1-a.77	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
34 IIA.1-a.84	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
35 IIA.1-a.98	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
36 IIA.1-a.85	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
37 IIA.1-a.88	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
38 IIA.1-a.87	F	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	

61

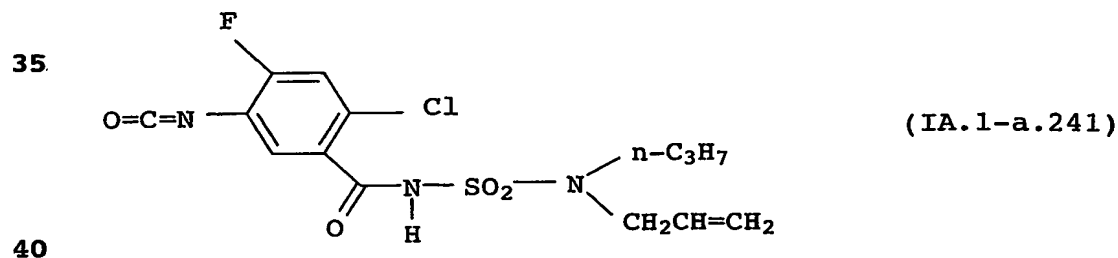
Beispiel / Nr. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]/ ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
39 IIA.1-a.89	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
40 IIA.1-a.93	F	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
41 IIA.1-a.96	F	Cl	CH ₃	HC≡C-CH ₂	
42 IIA.1-a.107	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
43 IIA.1-a.445	F	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
44 IIA.1-a.181	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
45 IIA.1-a.446	F	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
46 IIA.1-a.160	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
47 IIA.1-a.167	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	
48 IIA.1-b.87	H	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	8,8 (br. s), 7,2 (d, 1H), 7,1 (m, 1H), 6,8 (d, 1H), 4,0 (m, 1H), 3,8 (br. s, 2H), 2,9 (s, 3H), 1,6-1,4 (m, 2H), 1,2 (d, 3H), 0,9 (t, 3H)

1) Verbindungsnummer gemäß Tabelle 1

III Herstellung der Phenyliso(thio)cyanate I

30

Beispiel 109: N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propylsulfamid (IA.1-a.241)

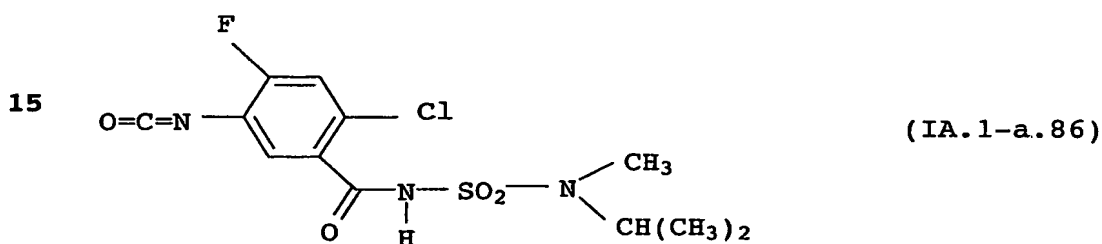


45 Zu 6,0 g (17,2 mmol) der Verbindung IIA.1-a.241 aus Beispiel 25 in 50 ml Dioxan gab man unter Rühren bei 15 bis 25 °C 4,7 ml einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan (entspricht 18,9 mmol Chlorwasserstoff). Man rührte noch 1 Stunde bei 22 °C nach. Anschließend leitete man unter Rühren und langsamer Erhöhung der Temperatur auf 95 °C 3,4 g

62

(34,3 mmol) Phosgen innerhalb 1 h ein. Nicht umgesetztes Phosgen wurde mit Stickstoff ausgetragen. Man engte danach die Reaktionsmischung im Vakuum ein, verrührte den Rückstand mit Pentan, dekantierte den Überstand ab und engte den Überstand im Vakuum ein. Man erhielt 6,5 g (95,8% d. Th., Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$: 95 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 85 - 95°C (Zers.). IR (KBr): $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 2265 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ 1724 cm^{-1} .

Beispiel 94: N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N'-methyl-N'-isopropyl-sulfamid (IA.1-a.86)



A) durch Umsetzung mit Phosgen

25 In eine Lösung von 5,0 g (15,4 mmol) der Verbindung IIA.1-a.86 aus Beispiel 31 in 50 ml Dioxan leitete man bei 22 °C unter Rühren Phosgen ein. Innerhalb 20 Minuten erhöhte man die Temperatur bis zum Rückfluss des Lösungsmittels. Man leitete noch 1 Stunde Phosgen ein, ließ auf Raumtemperatur abkühlen und spülte mit Stickstoff. Man engte das Reaktionsgemisch im Vakuum zunächst bei 22 °C und anschließend bei 70 °C ein. Den Rückstand verrührte man mit n-Hexan, dekantierte und trocknete den Rückstand bei 70 °C, wobei man 5,5 g (99,8 % der Theorie mit einer $^1\text{H-NMR}$ -Reinheit von 98 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 146 - 149 °C erhielt.

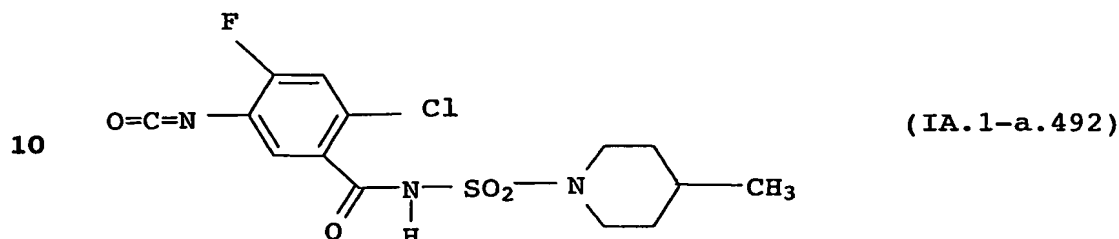
B) durch Umsetzung mit Diphosgen

40 Zu einer Lösung von 5,0 g (15,4 mmol) der Verbindung IIA.1-a.86 in 50 ml Dioxan tropfte man unter Rühren bei 10 °C 6,11 g (30,9 mmol) Diphosgen. Man ließ das Reaktionsgemisch auf 22 °C erwärmen und rührte noch 1,5 Stunden. Laut dünnschichtchromatographischer Untersuchungen war die Umsetzung dann vollständig. Nach Rühren über Nacht spülte man mit Stickstoff und arbeitete wie zuvor in Beispiel 94A beschrieben auf. Man erhielt 5,5 g (99,8 % der Theorie, mit einer $^1\text{H-NMR}$ -Reinheit von 98 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 148 - 150 °C.

Beispiel 118

N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N-(4-methyl-piperidin-sulfonsäureamid) (IA.1-a.492)

5

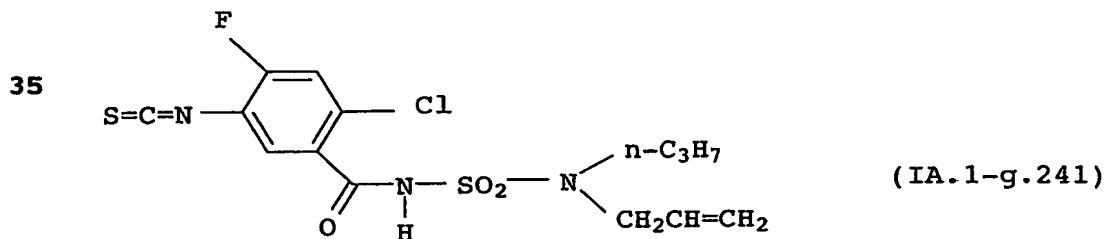


15

Zu 1,8 g (5,1 mmol) der Verbindung IIA.1-a.492 aus Beispiel 26 in 50 ml Dioxan gab man unter Rühren bei 20 bis 25°C 2,6 ml einer 4 M HCl-Lösung (entsprechend 0,38 g (10,3 mmol) Chlorwasserstoff) in Dioxan. Man rührte noch 1 Stunde bei 22 °C nach. Anschließend gab man weitere 1,12 g (5,66 mmol) Diphosgen unter Rühren zu, rührte 30 min bei 22 °C, erhitze langsam auf 95°C und rührte 1 Stunde nach. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur engte man im Vakuum ein, verrührte den Rückstand mit Pentan, dekantierte die überstehende Lösung ab und engte die Lösung erneut im Vakuum ein. Man erhielt 2,0 g (98,3% der Theorie, mit 95% ¹H-NMR-Reinheit) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 122-124 °C (Zers.), 135°C klar.

IR (KBr): N=C=O 2246 cm⁻¹; C=O 1697 cm⁻¹.

30 Beispiel 193: N-(2-Chlor-4-fluor-5-isothiocyanto-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propyl-sulfamid (IA.1-g.241)



40

Zu 3,0 g (8,6 mmol) der Verbindung IIA.1-a.241 aus Beispiel 25 in 50 ml Essigester gab man unter Rühren bei 22°C 1,1 g (9,4 mmol) Thiophosgen, rührte anschließend 1 Stunde nach, erwärmte dann auf 75 °C und rührte eine weitere Stunde nach. Nach dem Einengen im

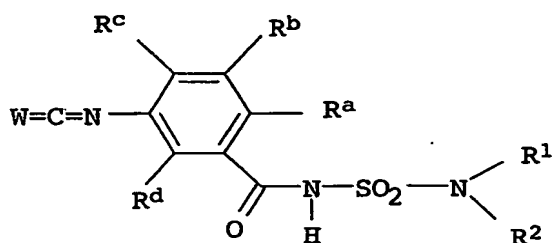
Vakuum, Verrühren des Rückstandes mit Pentan, Absaugen und Trocknen erhielt man 3,4 g (96,1% der Theorie, 95% ^1H -NMR-Reinheit) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 83-85 °C.

IR (KBr): $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 2030 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ 1725 cm^{-1} .

5

In analoger Weise wurden ausgehend von den in Tabelle 3 angegebenen Aminobenzoylsulfamidssäureamiden IIA.1 die in Tabelle 4 angegebenen Titelverbindungen IA.1 (Verbindungen der Formel I mit $\text{Ar} = \text{Ar}-1$ mit R^b , $\text{R}^d = \text{H}$ mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für R^1 und R^2) der Beispiele 49 bis Beispiele 216 erhalten.

15



(IA.1)

20

Tabelle 4:

Bsp.	W	R^c	R^a	R^1	R^2	Schmp. [°C]
49	O	H	Cl	CH_3	CH_3	
50	O	H	Cl	CH_3	C_2H_5	
51	O	H	Cl	CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
52	O	H	Cl	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
53	O	H	Cl	CH_3	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
54	O	H	Cl	CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
55	O	H	Cl	CH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
56	O	H	Cl	CH_3	sek.- C_4H_9	
57	O	H	Cl	CH_3	tert.- C_4H_9	
58	O	H	Cl	C_2H_5	C_2H_5	
59	O	H	Cl	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
60	O	H	Cl	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
61	O	H	Cl	C_2H_5	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
62	O	H	Cl	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
63	O	H	Cl	C_2H_5	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
64	O	H	Cl	C_2H_5	sek.- C_4H_9	
65	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	CH_3	
66	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	C_2H_5	
67	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	102 - 104 (Zers.)
68	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
69	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
70	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	sek.- C_4H_9	
71	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	CH_3	
72	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	C_2H_5	
73	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	

65

Bsp.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]
74	O	H	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	133 - 141 (Zers.)
75	O	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
76	O	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		110 - 115 (Zers.)
77	O	H	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
78	O	H	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
79	O	H	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
80	O	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
81	O	H	Cl	[CH ₂] ₄		
82	O	H	Cl	[CH ₂] ₅		
83	O	H	CN	CH ₃	CH ₃	
84	O	H	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
85	O	H	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
86	O	H	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
87	O	H	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
88	O	H	CN	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
89	O	H	CN	CH ₃	Cyclohexyl	
90	O	H	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
91	O	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
92	O	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
93	O	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
94	O	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	144 - 148
95	O	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
96	O	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
97	O	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
98	O	F	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
99	O	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
100	O	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
101	O	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
102	O	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
103	O	F	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
104	O	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
105	O	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
106	O	F	Cl	C ₂ H ₅	sek.-C ₄ H ₉	
107	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
108	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
109	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	85 - 95 (Zers.)
110	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
111	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
112	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sek.-C ₄ H ₉	
113	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
114	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
115	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
116	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	124 - 126 (Zers.)
117	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
118	O	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		122 - 124 (Zers.)

	Bsp.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]
5	119	O	F	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
	120	O	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	121	O	F	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
	122	O	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	123	O	F	Cl	[CH ₂] ₄		
10	124	O	F	Cl	[CH ₂] ₅		
	125	O	F	CN	CH ₃	CH ₃	
	126	O	F	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
	127	O	F	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	128	O	F	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
15	129	O	F	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	130	O	F	CN	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
	131	O	F	CN	CH ₃	Cyclohexyl	
	132	O	F	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
	133	S	H	Cl	CH ₃	CH ₃	
20	134	S	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	135	S	H	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	136	S	H	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	137	S	H	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
	138	S	H	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
25	139	S	H	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	140	S	H	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
	141	S	H	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	142	S	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	143	S	H	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
30	144	S	H	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
	145	S	H	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
	146	S	H	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
	147	S	H	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
	148	S	H	Cl	C ₂ H ₅	sek.-C ₄ H ₉	
35	149	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
	150	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
	151	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	99 - 100
	152	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
	153	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
40	154	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sek.-C ₄ H ₉	
	155	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
	156	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
	157	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
	158	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	163 - 164
45	159	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
	160	S	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		143 - 144
	161	S	H	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
	162	S	H	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	163	S	H	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
	164	S	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	165	S	H	Cl	[CH ₂] ₄		
	166	S	H	Cl	[CH ₂] ₅		
	167	S	H	CN	CH ₃	CH ₃	
	168	S	H	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	

Bsp.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	Schmp. [°C]
169	S	H	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
170	S	H	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
5 171	S	H	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
172	S	H	CN	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
173	S	H	CN	CH ₃	Cyclohexyl	
174	S	H	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
175	S	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
176	S	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
10 177	S	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
178	S	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
179	S	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
180	S	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
181	S	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
15 182	S	F	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
183	S	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
184	S	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
185	S	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
186	S	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
187	S	F	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
20 188	S	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
189	S	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
190	S	F	Cl	C ₂ H ₅	sek.-C ₄ H ₉	
191	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
192	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
25 193	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	83 - 85
194	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
195	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
196	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sek.-C ₄ H ₉	
197	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
198	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
30 199	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
200	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	155 - 156
201	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
202	S	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		152 - 153
203	S	F	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
35 204	S	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
205	S	F	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
206	S	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
207	S	F	Cl		[CH ₂] ₄	
208	S	F	Cl		[CH ₂] ₅	
209	S	F	CN	CH ₃	CH ₃	
40 210	S	F	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
211	S	F	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
212	S	F	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
213	S	F	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
214	S	F	CN	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
45 215	S	F	CN	CH ₃	Cyclohexyl	
216	S	F	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	

68

Beispiel 217: 8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoyl-carboxamido-4'-chlor-2'-fluorphenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0]nonan (Beispiel 146 der WO 01/83459)

- 5 217.1: Tetrahydro-N-(4-chlor-2-fluor-5-N-isopropyl-N-methyl-sulfamoyl-carboxamido-phenyl)-4H-1,3,4-oxadiazin-3-carboxamid-4-carbonsäuremethylester

Zu einer Mischung von 3,5 g (10,1 mmol) N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N'-isopropyl-N'-methyl-sulfamid IA-a.86 aus
10 Beispiel 94 in 100 ml 1,2-Dichlorethan gab man innerhalb 5 Minuten bei 22 °C unter Rühren 9,8 g (10,1 mmol) Tetrahydro-4H-1,3,4-oxadiazin-4-carbonsäuremethylester als 15%ige Lösung in 1,2-Dichlorethan und rührte 18 Stunden nach. Anschließend rei-
15 nigte man das Reaktionsgemisch durch Flash-Chromatographie an Kieselgel, wobei man mit 200 ml Portionen eines Gemisch aus Methylenchlorid/Diethylether = 1:6 eluierte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 4,3 g (82,3% der Theorie) Tetrahydro-N-(4-chlor-2-fluor-5-N-isopropyl-N-methyl-sulfamoyl-
20 carboxamido-phenyl)-4H-1,3,4-oxadiazin-3-carboxamid-4-carbonsäuremethylester mit Schmelzpunkt 69 °C (Zersetzung).

217.2: 8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoyl-carboxamido-4'-chlor-2'-fluorphenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0]nonan

25

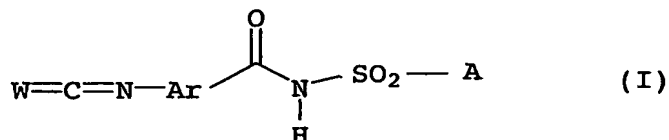
In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Wasserabscheider legte man 0,85 g (1,7 mmol) der Verbindung aus Beispiel 217.1 in 80 ml Toluol vor. Hierzu gab man unter Rühren bei 22 °C 0,18 g (1,8 mmol) 97%iges Natrium-tert.-butylat und erhitzte dann unter Rühren zum
30 Rückfluss. Von Zeit zu Zeit erneuerte man das Toluol. Insgesamt erhitzte man 7 Stunden zum Rückfluss, bis die Reaktionsmischung dünnflüssiger wurde und Feststoffe fast ganz gelöst waren. Nach dem Abkühlen säuerte man das Reaktionsgemisch mit einer 1M HCl-Lösung in 10 ml Diethylether an und engte im Vakuum ein. Man lö-
35 ste den Rückstand in Methylenchlorid, extrahierte mit 1N Salzsäure und Wasser, trocknete und engte im Vakuum ein. Man erhielt 0,67 g (76% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 112-118 °C. Nach dem Verrühren mit Diethylether betrug der Schmelzpunkt 115-120 °C.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten der
allgemeinen Formel I,



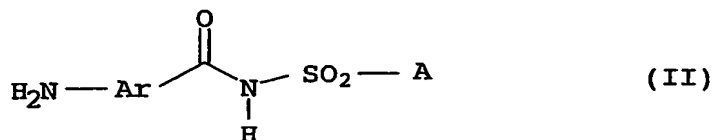
worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

W Sauerstoff oder Schwefel,

Ar Phenyl, das durch folgende Gruppen ein- oder mehrfach
substituiert sein kann: Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Halo-
genalkyl oder Cyano,

A ein von einem primären oder sekundären Amin abgeleiteter
Rest oder NH₂,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allge-
meinen Formel II,

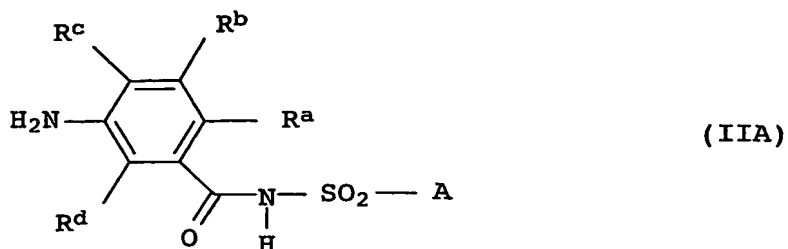


worin die Variablen Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen
aufweisen, oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen
oder Diphosgen umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
das HCl-Addukt der Verbindung II einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass man 0,9 bis 2 Moläquivalente Phosgen, Thiophosgen oder
Diphosgen bezogen auf die Verbindung II einsetzt.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, dass man die Umsetzung des Chlorwasserstoffad-
duktes der Verbindung II in Gegenwart von Aktivkohle durch-
führt.

70

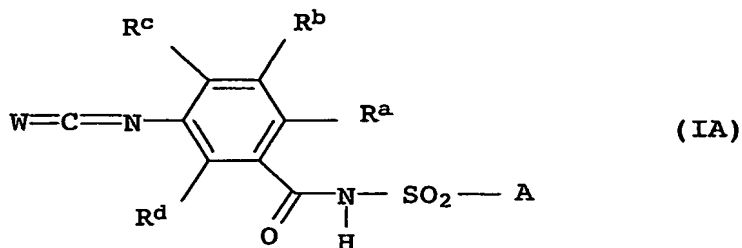
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IIA,



worin

15 R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Cyano stehen und
A die zuvor genannte Bedeutung aufweist,

oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen umgesetzt, wobei man eine Verbindung der Formel IA,



worin die Variablen R^a , R^b , R^c , R^d , A und W die zuvorgenannten Bedeutungen aufweisen, erhält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest A in Formel I für $-NR^1R^2$ steht, worin die Variablen R^1 und R^2 die folgenden Bedeutungen aufweisen:

35 R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff,
40 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl oder C_2 - C_{10} -Alkynyl, die unsubstituiert oder durch einen der folgenden Reste substituiert sein können: C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, CN, NO_2 , Formyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -Dialkylaminocarbonyl,
45 C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein, zwei oder drei unter O, S, N und einer Gruppe NR^6 (worin R^6 für

71

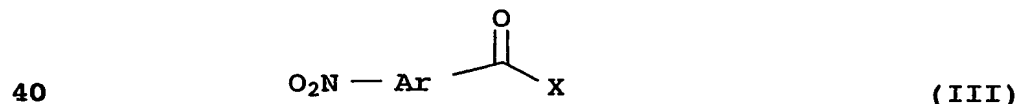
Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl steht) ausgewählten Heteroatomen, Phenyl, das seinerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkyloxy-carbonyl, Trifluormethylsulfonyl, C₁-C₃-Alkylamino, C₁-C₃-Dialkylamino, Formyl, Nitro oder Cyano, aufweisen kann,

C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₂-C₁₀-Halogenalkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR⁶ (worin R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl steht), Phenyl oder Naphthyl, wobei C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl, Phenyl oder Naphthyl, ihrerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkyloxy-carbonyl, Trifluormethylsulfonyl, Formyl, C₁-C₃-Alkylamino, C₁-C₃-Dialkylamino, Phenoxy, Nitro oder Cyano, aufweisen können, oder

R¹ und R² bilden gemeinsam einen gesättigten oder teilweise ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der seinerseits durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiert sein kann, ein oder zwei Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen und/oder ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR⁶ (worin R⁶ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist), als Ringglieder aufweisen kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zusätzlich die folgenden Schritte umfasst:

i) Umsetzung einer Aroylverbindung der allgemeinen Formel III,



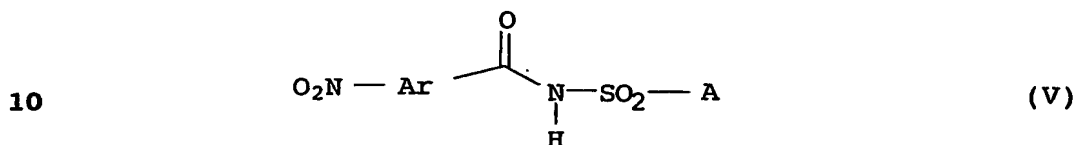
45 worin die Variable Ar die zuvorgenannten Bedeutungen aufweist und X für Halogen, OH oder C₁-C₄-Alkoxy steht, mit einem Sulfamidsäureamid der Formel IV

72



worin A die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und

- 5 ii) Reduktion des in Schritt i) erhaltenen N-Aroylsulfamid-säureamid der allgemeinen Formel V,



- 15 worin Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, wobei man eine Verbindung der Formel II erhält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (ii) die Reduktion in Gegenwart von Eisen und wenigstens einer C₁-C₄-Carbonsäure erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (ii) die Reduktion in Gegenwart von Raney-Nickel und Wasserstoff erfolgt.

- 25 10. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I wie in Anspruch 1 definiert.

11. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA wie in Anspruch 5 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass R^a für Fluor, Chlor oder Cyano steht, R^c für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und R^b und R^d jeweils für Wasserstoff stehen.

12. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA wie in Anspruch 5 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass A für einen Rest der Formel NR¹R² steht, worin R¹ und R² die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

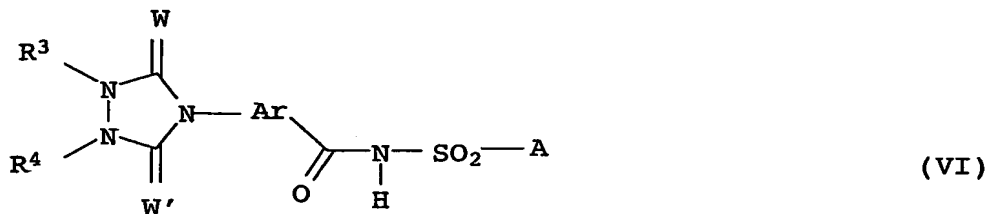
13. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkyl, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolanyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, substituiert ist,

73

C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Nitro oder C₁-C₃-Dialkylamino substituiert ist, Naphthyl oder Pyridyl stehen oder

R¹ und R² zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe NR⁶ (worin R⁶ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, bilden und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiert sein kann.

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VI,

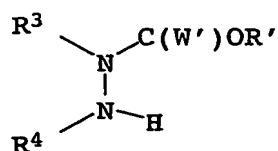


worin W, Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, W' für O oder S steht und R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Amino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Benzyl, OR⁵ (worin R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht), C₁-C₃-Cyanoalkyl, stehen, oder R³ und R⁴ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff, eine Gruppe NR⁶ (worin R⁶ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bilden,

dadurch gekennzeichnet, dass man

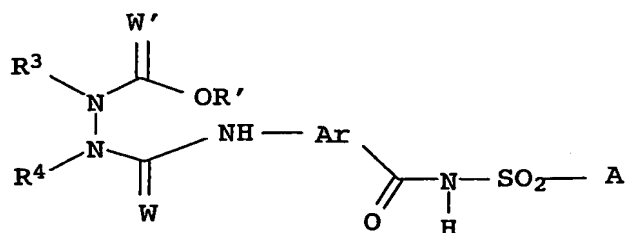
(i) eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert, mit einem Oxadiazincarbonsäureester der Formel VII,

74



(VII)

worin W' die zuvor genannte Bedeutung aufweist und R' für C₁-C₄-Alkyl steht, umgesetzt, wobei man ein Harnstoffderivat der Formel VIII erhält,

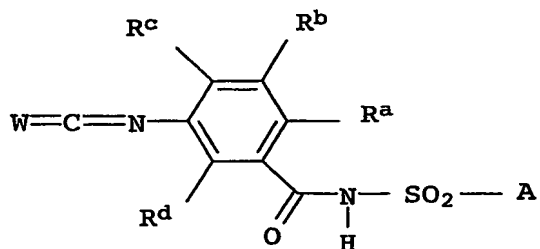


(VIII)

worin die Variablen R³, R⁴, R', W, W', Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, erhält und

(ii) das erhaltene Zwischenprodukt VIII cyclisiert, wobei man eine Verbindung der Formel VI erhält.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte Verbindung der Formel I für eine Verbindung der Formel IA

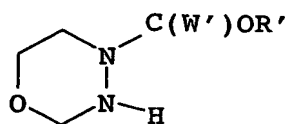


(IA)

worin die Variablen R^a, R^b, R^c, R^d, A und W die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, steht.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte Verbindung VII für eine Verbindung der Formel VII' steht,

75



(VII')

worin W' für O oder S und R' für C₁-C₄-Alkyl stehen.

17. Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel II wie
in Anspruch 1 definiert.

18. Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel V wie
in Anspruch 7 definiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 03/12013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C303/34 C07C307/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 83459 A (BASF AG) 8 November 2001 (2001-11-08) cited in the application see pages 37-38: formulae VI and XI --- -/--	17, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2004

Date of mailing of the international search report

08/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/12013

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BODRIKOV, I. V. ET AL: "Adducts of nitriles with sulfur trioxide and their reactions" retrieved from STN Database accession no. 84:59407 CA XP002270931 see RN: 58010-77-8, 58032-99-8 abstract & ZHURNAL ORGANICHESKOI KHIMII (1975), 11(10), 2217 ,</p>	18
X	<p>--- DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. brn 2309607 XP002270932 abstract & J ORG CHEM USSR, vol. 13, 1977, pages 390-394, -----</p>	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/12013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0183459	A	08-11-2001	AU 5838401 A	12-11-2001
			BG 106473 A	31-10-2002
			CA 2383858 A1	08-11-2001
			CN 1383425 T	04-12-2002
			CZ 20020805 A3	12-06-2002
			WO 0183459 A2	08-11-2001
			EP 1226127 A2	31-07-2002
			HU 0204434 A2	28-04-2003
			SK 3232002 A3	06-11-2002
			US 2003224941 A1	04-12-2003
			US 2002045550 A1	18-04-2002
			ZA 200201776 A	11-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/12013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C303/34 C07C307/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 83459 A (BASF AG) 8. November 2001 (2001-11-08) in der Anmeldung erwähnt see pages 37-38: formulae VI and XI --- -/--	17, 18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BODRIKOV, I. V. ET AL: "Adducts of nitriles with sulfur trioxide and their reactions" retrieved from STN Database accession no. 84:59407 CA XP002270931 see RN: 58010-77-8, 58032-99-8 Zusammenfassung & ZHURNAL ORGANICHESKOI KHIMII (1975), 11(10), 2217 ,</p>	18
X	<p>----- DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; retrieved from XFIRE Database accession no. brn 2309607 XP002270932 Zusammenfassung & J ORG CHEM USSR, Bd. 13, 1977, Seiten 390-394, -----</p>	18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

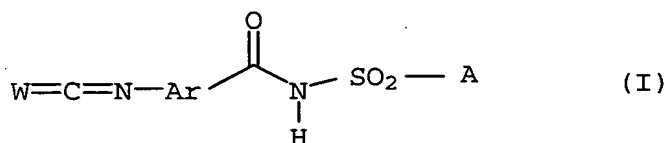
PCT/SA/03/12013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0183459	A	08-11-2001	
		AU 5838401 A	12-11-2001
		BG 106473 A	31-10-2002
		CA 2383858 A1	08-11-2001
		CN 1383425 T	04-12-2002
		CZ 20020805 A3	12-06-2002
		WO 0183459 A2	08-11-2001
		EP 1226127 A2	31-07-2002
		HU 0204434 A2	28-04-2003
		SK 3232002 A3	06-11-2002
		US 2003224941 A1	04-12-2003
		US 2002045550 A1	18-04-2002
		ZA 200201776 A	11-03-2003

Bifunctional phenyl iso(thio)cyanates, processes and intermediates for their preparation

- 5 The invention relates to a process for preparing bifunctional phenyl iso(thio)cyanates of the formula I having an acylsulfonamide group

10



15

where the variables are as defined below:

- W is oxygen or sulfur,
Ar is phenyl which may be mono- or polysubstituted by the following groups: hydrogen, halogen, C₁-C₄-haloalkyl or cyano,
20 A is a radical derived from a primary or secondary amine or is NH₂,

- by reacting anilines or their hydrochlorides with phosgene derivatives. The invention also relates to bifunctional phenyl
25 iso(thio)cyanates.

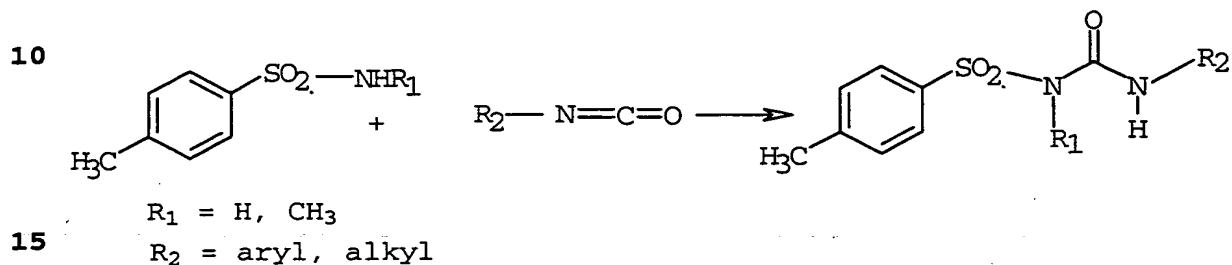
- Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides are potential precursors for the preparation of crop protection agents having a triazole-3,5-dion-4-yl group, pyrimidine-2,6-dion-1-yl group or
30 1,3,5-triazine-2,4,6-trion-1-yl group or their S analogs as described, for example, in WO 01/83459. Owing to their reactivity, it should be easy to convert the iso(thio)cyanato structural unit into other groups such as (thio)urea or urethane groups. However, for the reasons mentioned below, their
35 preparation was thought to be impossible.

- In principle, phenyl iso(thio)cyanates can be prepared by reacting primary aromatic amines with phosgene and thiophosgene, respectively (see, for example, Houben-Weyl, Methoden der
40 organischen Chemie [methods of organic chemistry], 4th edition, Vol. IX, pp. 869, 875-877 and Vol. VIII, pp. 120-124). Further general processes are known, for example, from EP 70389, EP 75267 and EP 409 025.

45

Common to all of the processes described is that the phenyl iso(thio)cyanates used do not carry an acylsulfonamide group. This is because it is known that an iso(thio)cyanato group can react with a sulfonamide group with formation of sulfonylureas.

- 5 Thus, for example, J. Cervello and T. Sastre describe, in Synthesis 1990, 221-222, the reaction of a sulfonamide with isocyanates according to the equation below:



- US 4,309,209 discloses that phenyl isocyanates react with chloromethane-(N-methyl)sulfonamide (= ClCH₂SO₂NHCH₃) with formation of a 1,2,4-thiadiazolidine-1,1,3-trione. P. Schwenkkraus and H.-H. Otto describe, in Arch. Pharm. (Weinheim), 326 (1993), 437 - 441, the reaction of 3-haloalkyl-β-sultames with phenyl isocyanate with formation of carbamoyl compounds.
- 25 DE 3433391 discloses the reaction of saccharin with acyl isocyanates to give N-acylated saccharin derivatives.

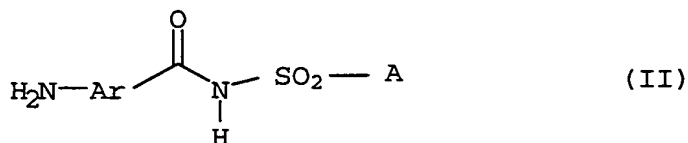
- In JZV Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1990, 2874 (English translation: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences, Vol. 39, (1990), p. 2610), B. A. Arbuzov, N. N. Zobova and N. R. Fedotava describe the N- and O-acylation of saccharin by reaction with a trifluoroacetyl isocyanate.
- 30

- Against this background, both the preparation of phenyl iso(thio)cyanates which, in the same molecule, also carry a reactive acylsulfonamide function and their isolation - without subsequent intermolecular reactions - have been thought to be impossible. A person skilled in the art would have assumed that, owing to their acidic proton, sulfonamides would react with phenyl iso(thio)cyanates to give sulfonylurea derivatives.
- 40 Hitherto, no process for the preparation of phenyl iso(thio)cyanates which, as further functional group, carry an acylsulfonamide group has been described.

- 45 It is an object of the present invention to provide iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula I.

We have found that this object is achieved, surprisingly, by a process in which an aminobenzoylsulfamic acid amide of the formula II

5

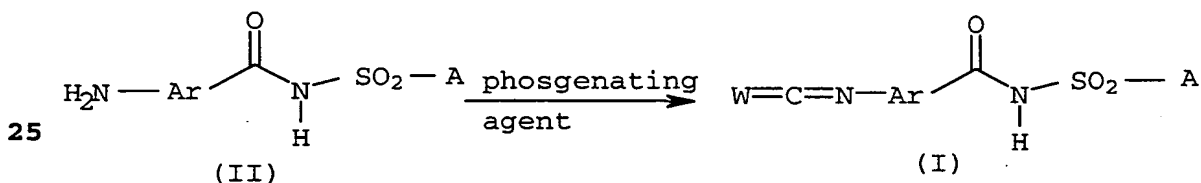


10

where the variables Ar and A are as defined above is reacted with phosgene, diphosgene or thiophosgene.

Accordingly, the present invention relates to a process for preparing phenyl iso(thio)cyanates of the formula I which comprises reacting a compound of the formula II or its HCl adduct with phosgene, thiophosgene or diphosgene (see Scheme 1). In Scheme 1, the variables Ar, A and W are as defined above.

20 Scheme 1:



The phenyl iso(thio)cyanates I obtainable in high yield by the process according to the invention are useful intermediates for the preparation of crop protection agents, in particular of 3-(triazolidinone)-substituted phenylsulfamoylcarboxamides. Accordingly, the present invention also provides a process for preparing 3-heterocyclyl-substituted phenylsulfamoylcarboxamides starting with phenyl iso(thio)cyanates I. Contrary to expectation, the compounds I according to the invention are stable compounds which are readily prepared, even on an industrial scale. Accordingly, the invention also relates to the phenyl iso(thio)cyanates of the formula I. The stability of the compounds I according to the invention is surprising, since a person skilled in the art would have expected an intermolecular reaction between the iso(thio)cyanato structural unit and the sulfamide grouping to take place.

45 The organic molecular moieties mentioned in the definition of the substituents are - like the term halogen - collective terms for individual enumerations of the individual group members, where

the term C_n-C_m indicates the possible number of carbon atoms in the molecular moiety. All carbon chains, i.e. all alkyl, alkenyl and alkynyl moieties, may be straight-chain or branched. Unless indicated otherwise, halogenated substituents preferably carry one to six identical or different halogen atoms. In each case, the term "halogen" denotes fluorine, chlorine, bromine or iodine.

Examples of other meanings are:

- 10 - C_1-C_4 -alkyl: for example methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl or 1,1-dimethylethyl;
- C_1-C_{10} -alkyl: a saturated aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 10 carbon atoms, for example C_1-C_4 -alkyl as mentioned above, and also, for example, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl, 1-ethyl-3-methylpropyl, n-heptyl, n-nonyl, n-decyl, 1-methylhexyl, 1-ethylhexyl, 1-methylheptyl, 1-methyloctyl, 1-methylnonyl;
- C_2-C_{10} -alkenyl: a monounsaturated olefinic hydrocarbon radical having 2 to 10 carbon atoms, preferably 3 to 6 carbon atoms, for example ethenyl, prop-2-en-1-yl (= allyl), prop-1-en-1-yl, but-1-en-4-yl, but-2-en-1-yl, but-3-en-1-yl, 1-methylprop-2-en-1-yl, 2-methylprop-2-en-1-yl, 1-penten-3-yl, 1-penten-4-yl, 2-penten-4-yl, 1-methylbut-2-en-1-yl, 2-methylbut-2-en-1-yl, 3-methylbut-2-en-1-yl, 1-methylbut-3-en-1-yl, 2-methylbut-3-en-1-yl, 3-methylbut-3-en-1-yl, 1,1-dimethylprop-2-en-1-yl, 1,2-dimethylprop-2-en-1-yl, 1-ethylprop-2-en-1-yl, 1-ethylprop-1-en-2-yl, n-hex-1-en-1-yl, n-hex-2-en-1-yl, hex-3-en-1-yl, hex-4-en-1-yl, hex-5-en-1-yl, 1-methylpent-1-en-1-yl, 2-methylpent-1-en-1-yl, 3-methylpent-1-en-1-yl, 4-methylpent-1-en-1-yl, 1-methylpent-2-en-1-yl, 2-methylpent-2-en-1-yl, 3-methylpent-2-en-1-yl, 4-methylpent-2-en-1-yl, 1-methylpent-3-en-1-yl, 2-methylpent-3-en-1-yl, 3-methylpent-3-en-1-yl, 4-methylpent-3-en-1-yl, 1-methylpent-4-en-1-yl, 2-methylpent-4-en-1-yl, 3-methylpent-4-en-1-yl, 4-methylpent-4-en-1-yl, 1,1-dimethylbut-2-en-1-yl,

- 1,1-dimethylbut-3-en-1-yl, 1,2-dimethylbut-2-en-1-yl,
 1,2-dimethylbut-3-en-1-yl, 1,3-dimethylbut-2-en-1-yl,
 1,3-dimethylbut-3-en-1-yl, 2,2-dimethylbut-3-en-1-yl,
 2,3-dimethylbut-2-en-1-yl, 2,3-dimethylbut-3-en-1-yl,
 5 3,3-dimethylbut-2-en-1-yl, 1-ethylbut-2-en-1-yl,
 1-ethylbut-3-en-1-yl, 2-ethylbut-2-en-1-yl,
 2-ethylbut-3-en-1-yl, 1,1,2-trimethylprop-2-en-1-yl,
 1-ethyl-1-methylprop-2-en-1-yl,
 1-ethyl-2-methylprop-2-en-1-yl, hept-2-en-1-yl,
 10 oct-2-en-1-yl, non-2-en-1-yl, dec-2-en-1-yl;
- C₂-C₁₀-alkynyl: a hydrocarbon radical having 2 to 10 carbon
 atoms, preferably 3 to 6 carbon atoms, and one triple bond,
 for example ethynyl, prop-2-yn-1-yl (= propargyl),
 15 prop-1-yn-1-yl, but-1-yn-1-yl, but-1-yn-3-yl, but-1-yn-4-yl,
 but-2-yn-1-yl, pent-1-yn-1-yl, pent-1-yn-3-yl,
 pent-1-yn-4-yl, pent-1-yn-5-yl, pent-2-yn-1-yl,
 pent-2-yn-4-yl, pent-2-yn-5-yl, 3-methylbut-1-yn-3-yl,
 3-methylbut-1-yn-4-yl, hex-1-yn-3-yl, hex-1-yn-4-yl,
 20 hex-1-yn-5-yl, hex-1-yn-6-yl, hex-2-yn-1-yl, hex-2-yn-4-yl,
 hex-2-yn-5-yl, hex-2-yn-6-yl, hex-3-yn-1-yl, hex-3-yn-2-yl,
 3-methylpent-1-yn-3-yl, 3-methylpent-1-yn-4-yl,
 3-methylpent-1-yn-5-yl, 4-methylpent-2-yn-4-yl,
 4-methylpent-2-yn-5-yl, hept-2-yn-1-yl, Oct-2-yn-1-yl,
 25 non-2-yn-1-yl, dec-2-yn-1-yl;
- C₁-C₄-haloalkyl: a C₁-C₄-alkyl radical as mentioned above
 which is partially or fully substituted by fluorine,
 chlorine, bromine and/or iodine, i.e., for example,
 30 chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, fluoromethyl,
 difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorofluoromethyl,
 dichlorofluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 2-fluoroethyl,
 2-chloroethyl, 2-bromoethyl, 2-iodoethyl, 2,2-difluoroethyl,
 2,2,2-trifluoroethyl, 2-chloro-2-fluoroethyl,
 35 2-chloro-2,2-difluoroethyl,
 2,2-dichloro-2-fluoroethyl, 2,2,2-trichloroethyl,
 pentafluoroethyl, 2-fluoropropyl, 3-fluoropropyl,
 2,2-difluoropropyl, 2,3-difluoropropyl, 2-chloropropyl,
 3-chloropropyl, 2,3-dichloropropyl, 2-bromopropyl,
 40 3-bromopropyl, 3,3,3-trifluoropropyl, 3,3,3-trichloropropyl,
 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl, heptafluoropropyl,
 1-(fluoromethyl)-2-fluoroethyl,
 1-(chloromethyl)-2-chloroethyl, 1-(bromomethyl)-2-bromoethyl,
 4-fluorobutyl, 4-chlorobutyl, 4-bromobutyl or
 45 nonafluorobutyl;

- C₁-C₁₀-haloalkyl: C₁-C₁₀-alkyl as mentioned above in which 1 to 6 hydrogen atoms are substituted by halogen atoms, preferably by fluorine and/or chlorine, for example:
C₁-C₄-haloalkyl as mentioned above, and also 5-fluoropentyl,
5-chloropentyl, 5-bromopentyl, 5-iodopentyl,
undecafluoropentyl, 6-fluorohexyl, 6-chlorohexyl,
6-bromohexyl or 6-iodohexyl;
- C₂-C₁₀-haloalkenyl: C₂-C₁₀-alkenyl as mentioned above in which 1 to 6 hydrogen atoms are substituted by halogen atoms, preferably by fluorine and/or chlorine: for example
2-chloroallyl, 3-chloroallyl, 2,3-dichloroallyl,
3,3-dichloroallyl, 2,3,3-trichloroallyl,
2,3-dichlorobut-2-en-1-yl, 2-bromoallyl, 3-bromoallyl,
2,3-dibromoallyl, 3,3-dibromoallyl, 2,3,3-tribromoallyl or
2,3-dibromobut-2-en-1-yl;
- C₂-C₁₀-haloalkynyl: C₂-C₁₀-alkynyl as mentioned above in which 1 to 6 hydrogen atoms are substituted by halogen atoms, preferably by fluorine and/or chlorine: for example
1,1-difluoroprop-2-yn-1-yl, 1,1-difluorobut-2-yn-1-yl,
4-fluorobut-2-yn-1-yl, 4-chlorobut-2-yn-1-yl,
5-fluoropent-3-yn-1-yl or 6-fluorohex-4-yn-1-yl;
- C₁-C₁₀-cyanoalkyl: C₁-C₁₀-alkyl substituted by a CN group, for example cyanomethyl, 1-cyanoethyl, 2-cyanoethyl,
1-cyanopropyl, 2-cyanopropyl, 3-cyanopropyl,
1-cyanoprop-2-yl, 2-cyanoprop-2-yl, 1-cyanobutyl,
2-cyanobutyl, 3-cyanobutyl, 4-cyanobutyl, 1-cyanobut-2-yl,
2-cyanobut-2-yl, 1-cyanobut-3-yl, 2-cyanobut-3-yl,
1-cyano-2-methylprop-3-yl, 2-cyano-2-methylprop-3-yl,
3-cyano-2-methylprop-3-yl, 3-cyano-2,2-dimethylpropyl,
6-cyanohex-1-yl, 7-cyanohept-1-yl, 8-cyanooct-1-yl,
9-cyanonon-1-yl, 10-cyanodec-1-yl;
- C₃-C₁₀-cycloalkyl: a cycloaliphatic radical having 3 to 10 carbon atoms: for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclononyl or cyclodecyl;
- C₃-C₁₀-cycloalkenyl: a cycloaliphatic radical having 3 to 10 carbon atoms and a double bond: for example
cyclopropen-1-yl, cyclobuten-1-yl, cyclopenten-1-yl,
cyclohexen-1-yl, cyclohepten-1-yl, cycloocten-1-yl,
cyclononen-1-yl, cyclodecen-1-yl, cyclopent-2-en-1-yl,
cyclohex-2-en-1-yl, cyclohept-2-en-1-yl, cyclooct-2-en-1-yl,

cyclonon-2-en-1-yl, cyclodec-2-en-1-yl, cyclohex-3-en-1-yl, cyclohept-3-en-1-yl, cyclooct-3-en-1-yl, cyclooct-4-en-1-yl, cyclonon-3-en-1-yl, cyclonon-4-en-1-yl, cyclodec-4-en-1-yl or cyclodec-3-en-1-yl;

5

- C₁-C₄-alkylcarbonyl: an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms which is attached via a carbonyl group, for example acetyl, propionyl, butyryl or isobutyryl;

- 10 - (C₁-C₄-alkylamino)carbonyl: for example methylaminocarbonyl, ethylaminocarbonyl, propylaminocarbonyl, 1-methylethylaminocarbonyl, butylaminocarbonyl, 1-methylpropylaminocarbonyl, 2-methylpropylaminocarbonyl or 1,1-dimethylethylaminocarbonyl;

15

- di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl: for example N,N-dimethylaminocarbonyl, N,N-diethylaminocarbonyl, N,N-di-(1-methylethyl)aminocarbonyl, N,N-dipropylaminocarbonyl, N,N-dibutylaminocarbonyl,

- 20 N,N-di-(1-methylpropyl)aminocarbonyl, N,N-di-(2-methylpropyl)aminocarbonyl, N,N-di-(1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl, N-ethyl-N-methylaminocarbonyl, N-methyl-N-propylaminocarbonyl,
- 25 N-methyl-N-(1-methylethyl)aminocarbonyl, N-butyl-N-methylaminocarbonyl, N-methyl-N-(1-methylpropyl)aminocarbonyl, N-methyl-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl, N-(1,1-dimethylethyl)-N-methylaminocarbonyl,

- 30 N-ethyl-N-propylaminocarbonyl, N-ethyl-N-(1-methylethyl)aminocarbonyl, N-butyl-N-ethylaminocarbonyl, N-ethyl-N-(1-methylpropyl)aminocarbonyl, N-ethyl-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl,
- 35 N-ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl, N-(1-methylethyl)-N-propylaminocarbonyl, N-butyl-N-propylaminocarbonyl, N-(1-methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl, N-(2-methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl,
- 40 N-(1,1-dimethylethyl)-N-propylaminocarbonyl, N-butyl-N-(1-methylethyl)aminocarbonyl, N-(1-methylethyl)-N-(1-methylpropyl)aminocarbonyl, N-(1-methylethyl)-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl, N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)aminocarbonyl,
- 45 N-butyl-N-(1-methylpropyl)aminocarbonyl, N-butyl-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl, N-butyl-N-(1,1-dimethylethyl)aminocarbonyl,

N-(1-methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl,
 N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)aminocarbonyl or
 N-(1,1-dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)aminocarbonyl;

- 5 - C₁-C₄-alkoxy: an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms which is attached via an oxygen atom, for example methoxy, ethoxy, propoxy, 1-methylethoxy, butoxy, 1-methylpropoxy, 2-methylpropoxy or 1,1-dimethylethoxy;
- 10 - C₁-C₄-alkoxycarbonyl: an alkoxy radical having 1 to 4 carbon atoms which is attached via a carbonyl group, for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, 1-methylethoxycarbonyl, butoxycarbonyl, 1-methylpropoxycarbonyl, 2-methylpropoxycarbonyl or
- 15 1,1-dimethylethoxycarbonyl;
- C₁-C₄-alkylthio (C₁-C₄-alkylsulfanyl: C₁-C₄-alkyl-S-): an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms which is attached via a sulfur atom, for example methylthio, ethylthio,
- 20 propylthio, 1-methylethylthio, butylthio, 1-methylpropylthio, 2-methylpropylthio or 1,1-dimethylethylthio;
- C₁-C₄-alkylsulfinyl (C₁-C₄-alkyl-S(=O)-): for example methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl,
- 25 1-methylethylsulfinyl, butylsulfinyl, 1-methylpropylsulfinyl, 2-methylpropylsulfinyl or 1,1-dimethylethylsulfinyl;
- C₁-C₄-alkylsulfonyl (C₁-C₄-alkyl-S(=O)₂-): for example methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl,
- 30 1-methylethylsulfonyl, butylsulfonyl, 1-methylpropylsulfonyl, 2-methylpropylsulfonyl or 1,1-dimethylethylsulfonyl;
- 3- to 8-membered heterocyclyl: a heterocyclic radical which has 3, 4, 5, 6, 7 or 8 ring members, 1, 2 or 3 of the ring
- 35 members being heteroatoms selected from the group consisting of oxygen, sulfur, nitrogen and a group NR⁶ (where R⁶ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl or C₃-C₆-alkynyl). Moreover, the heterocycle may optionally have one or two carbonyl groups or thiocarbonyl groups as ring members. The
- 40 heterocycle may be aromatic (heteroaryl) or partially or fully saturated.

Examples of saturated heterocycles are:

- 45 oxiran-1-yl, aziridin-1-yl, oxetan-2-yl, oxetan-3-yl, thietan-2-yl, thietan-3-yl, azetidin-1-yl, azetidin-2-yl, azetidin-3-yl, tetrahydrofuran-2-yl, tetrahydrofuran-3-yl, tetrahydrothiophen-2-yl, tetrahydrothiophen-3-yl,

pyrrolidin-1-yl, pyrrolidin-2-yl, pyrrolidin-3-yl,
 1,3-dioxolan-2-yl, 1,3-dioxolan-4-yl, 1,3-oxathiolan-2-yl,
 1,3-oxathiolan-4-yl, 1,3-oxathiolan-5-yl,
 1,3-oxazolidin-2-yl, 1,3-oxazolidin-3-yl,
 5 1,3-oxazolidin-4-yl, 1,3-oxazolidin-5-yl,
 1,2-oxazolidin-2-yl, 1,2-oxazolidin-3-yl,
 1,2-oxazolidin-4-yl, 1,2-oxazolidin-5-yl, 1,3-dithiolan-2-yl,
 1,3-dithiolan-4-yl, pyrrolidin-1-yl, pyrrolidin-2-yl,
 pyrrolidin-5-yl, tetrahydropyrazol-1-yl,
 10 tetrahydropyrazol-3-yl, tetrahydropyrazol-4-yl,
 tetrahydropyran-2-yl, tetrahydropyran-3-yl,
 tetrahydropyran-4-yl, tetrahydrothiopyran-2-yl,
 tetrahydrothiopyran-3-yl, tetrahydropyran-4-yl,
 piperidin-1-yl, piperidin-2-yl, piperidin-3-yl,
 15 piperidin-4-yl, 1,3-dioxan-2-yl, 1,3-dioxan-4-yl,
 1,3-dioxan-5-yl, 1,4-dioxan-2-yl, 1,3-oxathian-2-yl,
 1,3-oxathian-4-yl, 1,3-oxathian-5-yl, 1,3-oxathian-6-yl,
 1,4-oxathian-2-yl, 1,4-oxathian-3-yl, morpholin-2-yl,
 morpholin-3-yl, morpholin-4-yl, hexahydropyridazin-1-yl,
 20 hexahydropyridazin-3-yl, hexahydropyridazin-4-yl,
 hexahydropyrimidin-1-yl, hexahydropyrimidin-2-yl,
 hexahydropyrimidin-4-yl, hexahydropyrimidin-5-yl,
 piperazin-1-yl, piperazin-2-yl, piperazin-3-yl,
 hexahydro-1,3,5-triazin-1-yl, hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl,
 25 oxepan-2-yl, oxepan-3-yl, oxepan-4-yl, thiepan-2-yl,
 thiepan-3-yl, thiepan-4-yl, 1,3-dioxepan-2-yl,
 1,3-dioxepan-4-yl, 1,3-dioxepan-5-yl, 1,3-dioxepan-6-yl,
 1,3-dithiepan-2-yl, 1,3-dithiepan-4-yl, 1,3-dithiepan-5-yl,
 1,3-dithiepan-2-yl, 1,4-dioxepan-2-yl, 1,4-dioxepan-7-yl,
 30 hexahydroazepin-1-yl, hexahydroazepin-2-yl,
 hexahydroazepin-3-yl, hexahydroazepin-4-yl,
 hexahydro-1,3-diazepin-1-yl, hexahydro-1,3-diazepin-2-yl,
 hexahydro-1,3-diazepin-4-yl, hexahydro-1,4-diazepin-1-yl and
 hexahydro-1,4-diazepin-2-yl;

35

examples of unsaturated heterocycles are:

dihydrofuran-2-yl, 1,2-oxazolin-3-yl, 1,2-oxazolin-5-yl,
 1,3-oxazolin-2-yl;

40

examples of aromatic heterocyclyl are the 5- and 6-membered
 aromatic heterocyclic radicals, for example furyl, such as
 2-furyl and 3-furyl, thienyl, such as 2-thienyl and
 3-thienyl, pyrrolyl, such as 2-pyrrolyl and 3-pyrrolyl,
 isoxazolyl, such as 3-isoxazolyl, 4-isoxazolyl and

45

5-isoxazolyl, isothiazolyl, such as 3-isothiazolyl,
 4-isothiazolyl and 5-isothiazolyl, pyrazolyl, such as
 3-pyrazolyl, 4-pyrazolyl and 5-pyrazolyl, oxazolyl, such as

2-oxazolyl, 4-oxazolyl and 5-oxazolyl, thiazolyl, such as 2-thiazolyl, 4-thiazolyl and 5-thiazolyl, imidazolyl, such as 2-imidazolyl and 4-imidazolyl, oxadiazolyl, such as 1,2,4-oxadiazol-3-yl, 1,2,4-oxadiazol-5-yl and 1,3,4-oxadiazol-2-yl, thiadiazolyl, such as 1,2,4-thiadiazol-3-yl, 1,2,4-thiadiazol-5-yl and 1,3,4-thiadiazol-2-yl, triazolyl, such as 1,2,4-triazol-1-yl, 1,2,4-triazol-3-yl and 1,2,4-triazol-4-yl, pyridinyl, such as 2-pyridinyl, 3-pyridinyl and 4-pyridinyl, pyridazinyl, such as 3-pyridazinyl and 4-pyridazinyl, pyrimidinyl, such as 2-pyrimidinyl, 4-pyrimidinyl and 5-pyrimidinyl, furthermore 2-pyrazinyl, 1,3,5-triazin-2-yl and 1,2,4-triazin-3-yl, in particular pyridyl, furanyl and thienyl.

15 The radical A, which is derived from a primary or secondary amine, is generally a group of the formula $-NR^1R^2$,

where the variables R^1 and R^2 are as defined below:

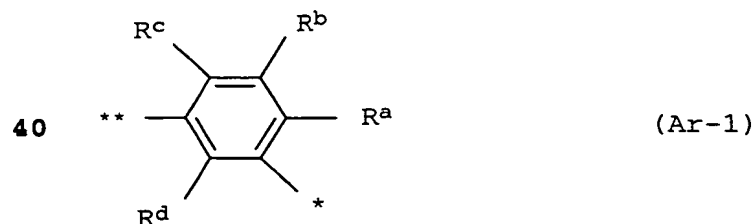
- R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen,
- 20 C_1 - C_{10} -alkyl, C_2 - C_{10} -alkenyl or C_2 - C_{10} -alkynyl which may be unsubstituted or substituted by one of the following radicals: C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, CN, NO_2 , formyl, C_1 - C_4 -alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -alkylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -dialkylaminocarbonyl,
- 25 C_1 - C_4 -alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -alkylsulfonyl, C_3 - C_{10} -cycloalkyl, 3- to 8-membered heterocyclyl having one, two or three heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR^6 (where R^6 is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -alkenyl or C_3 - C_6 -alkynyl), phenyl, which for its part may have 1, 2, 3
- 30 or 4 substituents selected from the group consisting of halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -fluoroalkyl, C_1 - C_4 -alkyloxycarbonyl, trifluoromethylsulfonyl, C_1 - C_3 -alkylamino, C_1 - C_3 -dialkylamino, formyl, nitro and cyano,
- 35 C_1 - C_{10} -haloalkyl, C_2 - C_{10} -haloalkenyl, C_2 - C_{10} -haloalkynyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_3 - C_{10} -cycloalkenyl, 3- to 8-membered heterocyclyl having one to three heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR^6 (where R^6 is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -alkenyl or C_3 - C_6 -alkynyl), phenyl
- 40 or naphthyl, where C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_3 - C_{10} -cycloalkenyl, 3- to 8-membered heterocyclyl, phenyl and naphthyl may for their part have 1, 2, 3 or 4 substituents selected from the group consisting of halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -fluoroalkyl, C_1 - C_4 -alkyloxycarbonyl,
- 45 trifluoromethylsulfonyl, formyl, C_1 - C_3 -alkylamino, C_1 - C_3 -dialkylamino, phenoxy, nitro and cyano, or

- R¹ and R² together form a saturated or partially unsaturated 5- to 8-membered nitrogen heterocycle which for its part may be substituted by C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy and/or C₁-C₄-haloalkyl and may have one or two carbonyl groups, thiocarbonyl groups and/or one or two further heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) as ring members.

- Preferred substituents R¹ and R² are, independently of one another, selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₆-alkyl, which is unsubstituted or substituted by a substituent selected from the group consisting of halogen, cyano, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₄-alkylthio, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl, which for its part is unsubstituted or substituted by halogen or C₁-C₄-alkoxy, furyl, thienyl, 1,3-dioxolanyl. Preference is furthermore given to C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₃-C₈-cycloalkyl or phenyl, which is unsubstituted or substituted by 1 or 2 substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-fluoroalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, nitro and C₁-C₃-dialkylamino, naphthyl or pyridyl. In a further preferred embodiment, R¹ and R² together form a five-, six- or seven-membered saturated or unsaturated nitrogen heterocycle which may contain a further heteroatom selected from the group consisting of N, a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) and O as ring member and/or may be substituted by one, two or three substituents selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl and C₁-C₄-haloalkyl.

- In particularly preferred embodiment of the invention, one of the radicals R¹ or R² is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl or C₂-C₆-alkynyl and the other radical R¹ or R² is C₁-C₆-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl or phenyl.

- The group Ar is in particular a group of the formula Ar-1



where

- R^a, R^b, R^c and R^d independently of one another are hydrogen, halogen, C₁-C₄-haloalkyl or cyano;
* denotes the point of attachment of Ar to the C(O) group and

** denotes the point of attachment of Ar to the nitrogen atom of the amino, nitro or iso(thio)cyanato group.

In a particularly preferred embodiment of the invention, the variables R^a , R^b , R^c and R^d are as defined below, in each case on their own or in combination:

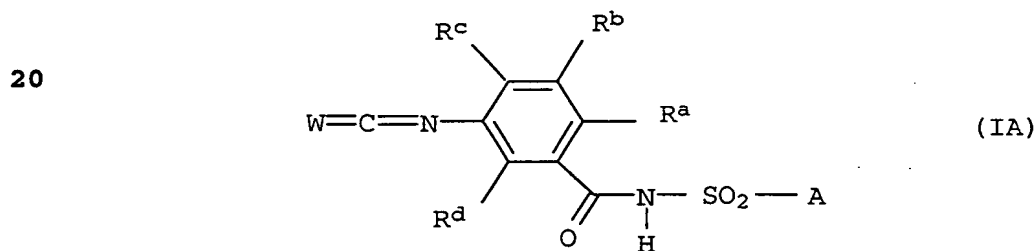
R^a is halogen or cyano, in particular fluorine, chlorine or cyano;

10 R^b is hydrogen;

R^c is halogen or hydrogen, in particular fluorine, chlorine or hydrogen;

R^d is hydrogen.

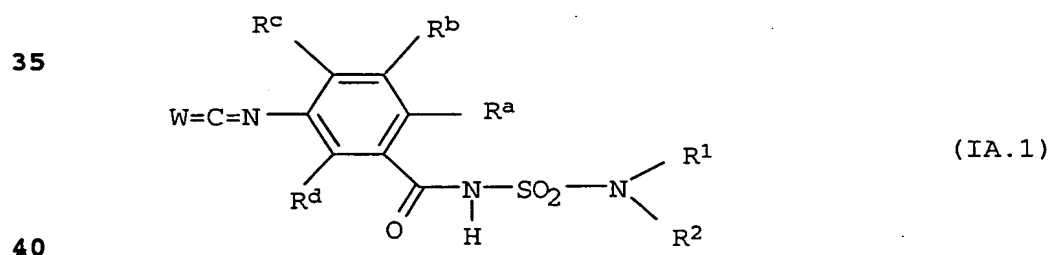
15 Accordingly, the present invention relates in particular to the preparation of the compounds IA,



where the variables R^a , R^b , R^c , R^d , A and W are as defined above.

In particular, the present invention relates to the preparation of the compounds IA.1 where A is NR^1R^2 . Hereinbelow, these compounds are referred to as compounds IA.1.

30



The reaction of the compound II with phosgene, thiophosgene or diphosgene, hereinbelow also referred to as phosgenating agent, is usually carried out in an inert organic solvent. Suitable solvents for these reactions are - depending on the temperature range - hydrocarbons, such as pentane, hexane, cyclopentane, cyclohexane, toluene, xylene; chlorinated hydrocarbons, such as

45

methylen chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, chlorobenzene, 1,2-, 1,3- or 1,4-dichlorobenzene, ethers, such as 1,4-dioxane, anisole; glycol ethers, such as dimethyl glycol ether, diethyl glycol ether, 5 diethylene glycol dimethyl ether; esters, such as ethyl acetate, propyl acetate, methyl isobutyrate, isobutyl acetate; carboxamides, such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone; nitrated hydrocarbons, such as nitrobenzene; tetraalkylureas such as tetraethylurea, tetrabutylurea, dimethylethyleneurea, 10 dimethylpropyleneurea; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, butyronitrile or isobutyronitrile; or else mixtures of individual solvents.

If phosgene is used, preference is given to using a solvent which 15 is substantially free of protic impurities such as water and alcohols. However, in the preparation of the isothiocyanates, it is also possible, similarly to Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th edition, Vol. IX, p. 875, to carry out the reaction of II with thiophosgene in a two-phase system 20 comprising water and a water-immiscible organic solvent, or else in water.

In general, the compound II is initially charged in a reaction vessel, preferably as a solution or suspension in one of the 25 solvents mentioned above, and the phosgenating agent is then added. The addition of the phosgenating agent is preferably carried out with stirring. The addition preferably takes place over a period of from 10 to 60 minutes. The phosgenating agent can be added as such or as a solution in one of the solvents 30 mentioned above. In the case of phosgene, this is generally introduced into the solution or suspension.

The reaction temperature will generally not exceed 180°C, preferably 120°C and in particular 100°C, and will generally be at 35 least 40°C and preferably at least 50°C. Frequently, at least the major part of the phosgenating agent will be added at a low temperature, for example in the range from 0 to 40°C, in particular from 10 to 40°C and especially from 20 to 30°C, and the mixture will be heated during or after the addition to a 40 temperature in the range from 40 to 180°C, in particular from 50 to 120°C and especially from 70 to 100°C, until the reaction has gone to completion.

In general, from 0.9 to 2, preferably from 0.95 to 1.5, with 45 particular preference from 0.98 to 1.09, molar equivalents of phosgenating agent are employed per mole of the compound II.

If appropriate, the conversion of II is carried out in the presence of a base. Suitable bases are, for example, basic inorganic compounds, for example alkali metal or alkaline earth metal hydroxides, bicarbonates or carbonates. However, the
5 reaction can also be carried out in the presence of an organic base, for example a tertiary amine, such as triethylamine, tri-n-propylamine, N-ethyldiisopropylamine, pyridine, α -, β -, γ -picoline, 2,4-, 2,6-lutidine, N-methylpyrrolidine, dimethylaniline, N,N-dimethylcyclohexylamine, quinoline or
10 acridine. The base (calculated as base equivalent) can be employed in substoichiometric, superstoichiometric or equimolar amounts, based on the compound II. In general, from 0.01 to 6 mol, preferably from 0.1 to 3 mol, of base are employed per mole of the compound II.

15 In another embodiment of the process according to the invention, the reaction is carried out in the presence of hydrogen chloride. In this case, the amount of hydrogen chloride is usually from 0.9 to 5.0 mol, preferably from 1.0 to 2.5 mol and in particular from
20 1.0 to 1.2 mol, of hydrogen chloride per mole of the compound II. The procedure usually adopted here is that the abovementioned amount of gaseous hydrogen chloride is initially introduced into or a solution of hydrogen chloride in a solvent is initially added to a solution or suspension of the compound II in one of
25 the abovementioned solvents, the phosgenating agent is then added in the manner described above and the reaction is then continued in the manner described above. The introduction of hydrogen chloride is usually carried out at temperatures from 10°C to 60°C, preferably from 20°C to 30°C.

30 If the process is carried out in the presence of hydrogen chloride, it is possible to use activated carbon as the catalyst. The amount of activated carbon is expediently from 1 to 10% by weight, preferably from 1 to 3% by weight, based on the weight of
35 the compound II.

The reaction can be carried out at atmospheric pressure or under superatmospheric pressure, continuously or batch-wise. In general, the reaction of the compound II with a phosgenating
40 agent will be carried out with exclusion of water. If appropriate, it may be advantageous to carry out the reaction under a protective atmosphere.

Work-up to isolate the target product can be carried out using
45 the methods customary for this purpose. If the phosgenating agent used is phosgene, in general unreacted phosgene will initially be removed, for example by introducing a stream of nitrogen into the

reaction mixture. The solvent is then removed by customary processes, for example by distillation. For further purification, it is possible to employ processes such as crystallization or chromatography, for example on silica gel. If appropriate, the residue can also be purified by trituration with a solvent, for example an aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene or xylene, or an aliphatic hydrocarbon, such as petroleum ether, hexane, cyclohexane, pentane, an ether, such as diethyl ether, etc., and mixtures of these.

10

The compounds of the formula II required as starting materials for carrying out the process according to the invention are likewise novel and, as interesting precursors, of importance for the process according to the invention. In the formula II, the variables Ar and A preferably denote those radicals which have already been mentioned in connection with the description of the compounds I according to the invention as being preferred for these substituents.

15

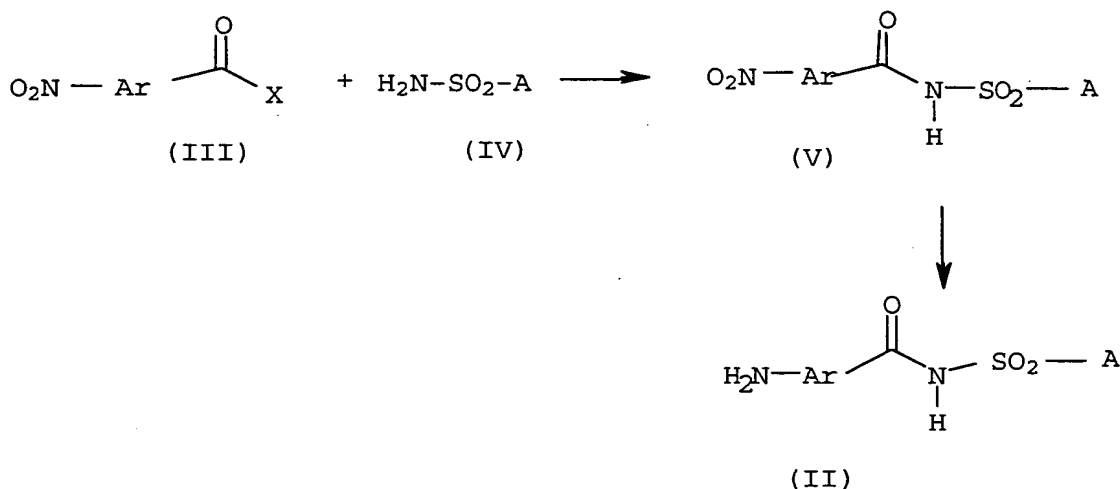
The compounds of the formula II can be obtained analogously to known processes for preparing anilines. The aniline compounds of the formula II can be prepared, for example, in accordance with Scheme 2 by initially reacting an aroyl compound of the formula III with a sulfamic acid amide IV in a condensation reaction to give an N-aroylsulfamic acid amide of the formula V, followed by reduction of the resulting N-aroylsulfamic acid amide V to give the compound II.

20

25

Scheme 2:

30



35

40

45

In Scheme 2, the variables A and Ar have the meanings given above, in particular the meanings given as being preferred. X is halogen, preferably chlorine, hydroxyl or a C₁-C₄-alkoxy group. The condensation of aroyl compounds of the formula III with
5 sulfamic acid amides of the formula IV to give the corresponding benzoylsulfamides of the formula V is carried out similarly to known processes, for example as described in WO 01/83459, pp. 31-35, in the not yet published German patent application DE 102 21 910.0, the disclosure of which is hereby incorporated
10 by way of reference.

The first reaction step is illustrated in more detail below:

If X in the formula III is hydroxyl, the carboxylic acid III is
15 preferably initially activated by reaction with a coupling agent. The activated carboxylic acid III is then, generally without prior isolation, reacted with the sulfamic acid amide IV. Suitable coupling agents are, for example, N,N'-carbonyldiimidazole or carbodiimides, such as
20 dicyclohexylcarbodiimide. These are generally employed in at least equimolar amount and up to a four-fold excess, based on the carboxylic acid III. If appropriate, the resulting reaction mixture of carboxylic acid III and coupling agent is heated and then allowed to cool to room temperature. The reaction is usually
25 carried out in a solvent. Suitable solvents are, for example, chlorinated hydrocarbons, such as methylene chloride, 1,2-dichloroethane; ethers, for example dialkyl ethers, such as diethyl ether or methyl tert-butyl ether, or cyclic ethers, such as tetrahydrofuran or dioxane; carboxamides, such as
30 dimethylformamide; N-methyl lactams, such as N-methylpyrrolidone; nitriles, such as acetonitrile; aromatic hydrocarbons, such as toluene; aromatic amines, such as pyridine; or mixtures of these. This is followed by addition of the sulfamic acid amide IV. In general, the sulfamide IV is dissolved in the same solvent that
35 is used for activating the carboxylic acid.

If X in the formula III is C₁-C₄-alkoxy, the esters can initially be converted according to known processes by hydrolysis in an acidic medium using strong mineral acids, such as concentrated
40 hydrochloric acid or sulfuric acid, or organic acids, such as glacial acetic acid, or mixtures of these, into the corresponding carboxylic acids III. Alternatively, esters can also be hydrolyzed under alkaline conditions using bases such as alkali metal hydroxide, for example sodium hydroxide or potassium
45 hydroxide, in the presence of water.

The carboxylic acids III ($X = OH$) can then be reacted in the manner described above or initially be converted into the acid chlorides ($X = Cl$) using a chlorinating agent, such as thionyl chloride or phosgene, followed by reaction of the acid chlorides with IV in the manner described below. The acid chlorides are prepared similarly to known processes, for example as described in EP 1 176 133 and WO 01/087872.

However, it is also possible to react the carboxylic acid ester of the formula III in which X is C_1-C_4 -alkoxy directly with a sulfamic acid amide IV or a metal salt thereof in an amidation reaction with cleavage of the ester radical. The reaction is carried out similarly to the procedure described in Houben-Weyl, 4th edition, Vol. VIII, pp. 658 - 659.

If X in formula III is halogen, the aroyl compound III, preferably diluted in an inert solvent, will generally be added to the sulfamic acid amide of the formula IV, preferably likewise diluted in an inert solvent. It is, of course, also possible to initially charge the aroyl compound III and to add the sulfamic acid amide IV.

The molar ratios in which the starting materials III and IV are reacted with one another are generally from 0.9 to 1.2, preferably from 0.95 to 1.1, particularly preferably from 0.98 to 1.04, for the ratio of aroyl compound III to sulfamic acid amide IV.

The reaction is usually carried out at temperatures in the range from -30 to $100^\circ C$, preferably from -10 to $80^\circ C$, particularly preferably from 0 to $60^\circ C$.

The first reaction step is advantageously carried out under neutral conditions. If an acidic reaction product, for example hydrogen chloride (if X in formula III is halogen) is formed during the reaction, this is removed by addition of a basic compound. Suitable basic compounds include inorganic and organic bases. Suitable inorganic basic compounds are, for example, alkali metal or alkaline earth metal hydroxides, bicarbonates or carbonates. However, the reaction can also be carried out in the presence of an organic base, for example triethylamine, tri-n-propylamine, N-ethyldiisopropylamine, pyridine, α -, β -, γ -picoline, 2,4-, 2,6-lutidine, N-methylpyrrolidine, dimethylaniline, N,N-dimethylcyclohexylamine, quinoline or acridine. In general, an excess of base is employed, based on the compound III. The molar amount of base is from 1.0 to 2 mol, preferably from 1.02 to 1.3 mol, of base (calculated as base

equivalent) per mole of the compound III. If appropriate, the reaction mixture contains pyridine or a pyridine compound, for example a 4-dialkylaminopyridine such as 4-dimethylaminopyridine, as catalyst. The added quantity of catalyst is about 0.1 - 10%,
 5 based on the compound III.

The reaction of the aroyl compounds III with the compounds of the formula IV is advantageously carried out in the presence of a solvent. Suitable solvents for these reactions are - depending on
 10 the temperature range - hydrocarbons, such as pentane, hexane, cyclopentane, cyclohexane, toluene, xylene, chlorinated hydrocarbons, such as methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, chlorobenzene, 1,2-, 1,3- or 1,4-dichlorobenzene; ethers, such as 1,4-dioxane,
 15 anisole, glycol ethers, such as dimethyl glycol ether, diethyl glycol ether, diethylene glycol dimethyl ether; esters, such as ethyl acetate, propyl acetate, methyl isobutyrate, isobutyl acetate; carboxamides, such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, nitrated hydrocarbons, such as nitrobenzene;
 20 tetraalkylureas, such as tetraethylurea, tetrabutylurea, dimethylethyleneurea, dimethylpropyleneurea; sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide; sulfones, such as dimethyl sulfone, diethyl sulfone, tetramethylene sulfone; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, butyronitrile or isobutyronitrile; water; or else
 25 mixtures of individual solvents.

It is furthermore possible to carry out the reaction in an aqueous two-phase system, preferably in the presence of phase-transfer catalysts such as quaternary ammonium or
 30 phosphonium salts. Suitable reaction conditions for the two-phase reaction are those described in EP-A 556737.

Suitable for use as phase-transfer catalysts are quaternary ammonium or phosphonium salts. Suitable compounds which may be
 35 mentioned are the following: tetraalkyl-(C₁-C₁₈)-ammonium chlorides, bromides or fluorides, N-benzyltrialkyl-(C₁-C₁₈)-ammonium chlorides, bromides or fluorides, tetraalkyl-(C₁-C₁₈)-phosphonium chlorides or bromides, tetraphenylphosphonium chloride or bromide,
 40 (phenyl)_o(C₁-C₁₈-alkyl)_p-phosphonium chlorides or bromides, where o = 1 to 3, p = 3 to 1 and o + p = 4. Particular preference is given to tetraethylammonium chloride and N-benzyltriethylammonium chloride. The amount of phase-transfer catalyst is generally up to 20% by weight, preferably from 1 to 15% by weight and
 45 particularly preferably from 2 to 8% by weight, based on the starting material IV.

The aroyl compound III is advantageously added over a period of from 0.25 to 2 hours to a mixture of the sulfamic acid amide IV and, if appropriate, the base in one of the abovementioned solvents, and the mixture is stirred for another 0.5 to 16 hours, preferably 2 to 8 hours, until the reaction has gone to completion. The reaction temperature is generally from 0°C to 60°C.

If an aqueous two-phase system is used, the starting materials III and IV can be added in any order with stirring to a mixture of the phase-transfer catalyst in the two phases, and the reaction can then be completed in the indicated temperature range by adding a base.

The reaction can be carried out continuously or batch-wise, at atmospheric pressure or under elevated pressure.

For work-up, the organic phase is extracted with dilute mineral acid such as hydrochloric acid, the organic phase is dried and the solvent is removed under reduced pressure. If appropriate, the residue can also be purified further by trituration with a solvent or solvent mixture, for example an aromatic hydrocarbon, such as benzene, xylene or toluene, or an aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon, such as petroleum ether, pentane, hexane or cyclohexane, an ether such as diethyl ether, etc., and mixtures of these, filtration with suction and drying.

The 2nd reaction step, i.e. the reduction of the nitro compound V to the compound II, is illustrated in more detail below.

The reduction of the compound V to the compound II can be effected, for example, using nascent hydrogen. To this end, the nitro compound is reacted with an acid in the presence of a base metal. According to their nature, base metals are dissolved by a Brönsted acid with evolution of hydrogen. Such metals generally have a normal potential of < 0 V and in particular of ≤ -0.1 V, for example in the range of from -0.1 to -1.0 V (in acidic aqueous solution at 15°C and 1 bar). Examples of suitable metals are Zn, Fe and Sn, in particular Fe. Acids suitable for this purpose are both inorganic mineral acids, for example hydrochloric acid or dilute sulfuric acid, or mixtures of inorganic acid or one of the solvents mentioned above, for example gaseous HCl in an ether or an alcohol or a mixture thereof, and organic carboxylic acids, expediently acetic acid, propionic acid or butyric acid.

The reaction conditions correspond substantially to the reaction conditions used for reducing aliphatic or aromatic nitro groups to aliphatic or aromatic amino groups with nascent hydrogen (see, for example, H. Koopman, Rec. Trav. 80 (1961), 1075; see also
5 N. Kornblum, L. Fischbein, J. Am. Chem. Soc. 77, (1955) 6266).

Depending on the type of metal and acid, the reaction temperature is generally in the range of from -20 to +120°C, with temperatures in the range of from 50 to 100°C being preferred if alkanolic acids
10 such as acetic acid are used. The reaction time can be from a few minutes to a number of hours, for example from about 20 minutes to 5 hours. Preferably, the compound V to be reduced is initially charged to the reaction vessel and the metal in question is then, preferably in finely divided form, in particular as a powder,
15 added with mixing to the reaction mixture. The addition is preferably carried out over a period of from 10 minutes to 2 hours. It is, of course, also possible to initially charge the metal and the acid and to add the compound V, if appropriate together with an inert solvent. Frequently, the reaction mixture
20 is allowed some extra reaction time at reaction temperature, for example from 10 minutes to 4 hours.

The reduction of V to II is preferably carried out using iron powder in dilute acid. Suitable acids are mineral acids, such as
25 hydrochloric acid, or organic acids, such as formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid. Preference is given to using acetic acid. The amount of iron powder is preferably from 2 to 5 mol, in particular from 2.5 to 4 mol, per mole of the compound V. The amount of acid is generally not critical. It is expedient to
30 use an at least equimolar amount of acid, based on the nitro compound V, to reduce the starting material as completely as possible. The reaction can be carried out continuously or batch-wise. In this case, the reaction temperatures are in the range of from 50 to 100°C, preferably from 65 to 75°C. In one
35 embodiment, for example, the iron powder is initially charged in acetic acid and the compound V is then added to the reaction vessel. The addition is preferably carried out over a period of from 20 to 60 minutes, with mixing of the components, for example by stirring. After the addition has ended, the mixture is allowed
40 to react at reaction temperature for another 0.5 to 2 hours, preferably for about 1 hour. However, it is also possible to add the iron powder with stirring to the mixture of the compound V in glacial acetic acid and to bring the reaction to completion as described above.

45

Work-up for the isolation of the target product can be carried out by processes customary for this purpose. In general, the solvent is initially removed, for example by distillation. For further purification, it is possible to employ customary processes such as crystallization, chromatography, for example on silica gel, trituration with a solvent, for example an aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene or xylene, or an aliphatic hydrocarbon, such as petroleum ether, hexane, cyclohexane, pentane, a carboxylic ester, such as ethyl acetate, etc., and mixtures of these.

Suitable reducing agents are furthermore also metal hydrides and semimetal hydrides, such as aluminum hydride and hydrides derived therefrom, such as lithium aluminum hydride, diisobutylaluminum hydride; borohydrides, such as diborane and boranates derived therefrom, such as sodium borohydride or lithium borohydride. To this end, the nitro compound V is, in an inert solvent, brought into contact with the complex metal hydride at 10-65°C, advantageously at 20-50°C. The reaction time is preferably from 2 to 10 hours, advantageously from 3 to 6 hours. Reaction is preferably carried out in an organic solvent which is inert to the reducing agent. Suitable solvents are - depending on the chosen reducing agent - for example alcohols, e.g. C₁-C₄-alcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol or n-butanol, and their mixtures with water, or ethers, such as diisopropyl ether, methyl tert-butyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, dioxane or tetrahydrofuran.

In general, from 0.5 to 3, advantageously from 0.75 to 2.5, mol of metal hydride, semimetal hydride, borohydride or boranate are employed per mole of nitro compound V. The process follows the procedure described in Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 15th edition, pp. 612-616.

A further reducing agent suitable for converting the compound V into the compound II is hydrogen in the presence of catalytic amounts of transition metals or transition metal compounds, in particular those of the 8th transition group. Preferred transition metals are, for example, nickel, palladium, platinum, ruthenium or rhodium. The transition metals can be employed as such or in supported form. Examples of supports are activated carbon, alumina, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, carbonates and the like. The transition metals can also be employed in the form of activated metals such as Raney nickel. The transition metals can also be used in the form of compounds. Suitable transition metal compounds are, for example, palladium oxide and platinum oxide. The catalysts are generally employed in an amount of from 0.05 to

10.0 mol% (calculated as metal), based on the compound V to be reduced. The reaction is carried out either in the absence of a solvent or in an inert solvent or diluent. Solvents or diluents suitable for the reaction are, depending on the solubility of the substrate to be hydrated and the chosen reducing agent, for example carboxylic acids, such as acetic acid, or aqueous solutions of organic acids, such as acetic acid and water, carboxylic acid esters, such as ethyl acetate, C₁-C₄-alcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol or aromatic hydrocarbons, such as toluene. Following removal of the catalyst, the reaction solution can be worked up in a customary manner to afford the product. The hydration can be carried out at atmospheric pressure or under an elevated hydrogen pressure, for example at a hydrogen pressure of from 0.01 to 50 bar, preferably from 0.1 to 40 bar. For the catalytic hydration of aromatic nitro compounds, see, for example, Rylander in "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967, 168-202; Furst et al., Chem. Rev. 65 (1965), 52; Tepko et al., J. Org. Chem. 45, (1980), 4992.

20

In the case of chlorine-containing benzoylsulfamides, the hydration is, depending on the sensitivity of the substituents, carried out at from 20 to 170°C, expediently at from 20 to 140°C, advantageously at from 20 to 80°C. In the case of reactive halogen substituents, it is furthermore recommended to carry out the hydration in neutral solution, preferably at only slightly elevated pressure, using small amounts of nickel, platinum or else rhodium catalysts; also suitable are noble metal sulfides, such as platinum sulfide. The process is described in detail in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. IV/1C, pp. 520-526.

The reduction of the compound V to the compound II can also be carried out using sodium sulfide, advantageously in aqueous ammonia solution, in the presence of ammonium chloride, in accordance with the process described in Org. Syn., Coll. Vol., 3 (1955), 82. The reaction temperature is generally from 40 to 90°C, preferably from 60 to 80°C. Expediently, from 3 to 4 mol of sodium sulfide are employed per mol of nitro compound V.

40

The aroyl compounds III used in Scheme 2 can be obtained by processes known in the prior art or be prepared similarly to known processes, for example in accordance with US 6,251,829, EP 415 641, EP 908 457, EP 1176133 and WO 01/087872.

45

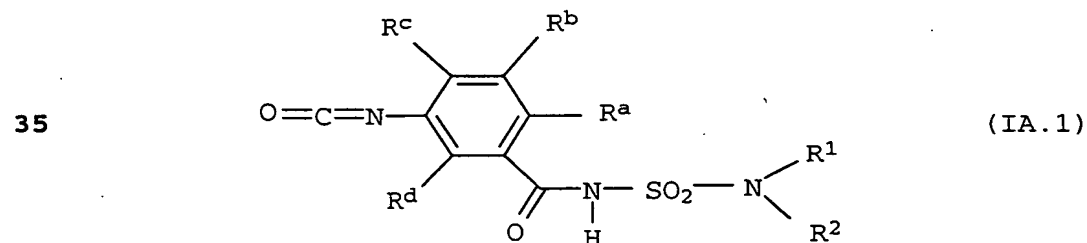
The sulfamic acid amides IV are known in the prior art or can be prepared by known processes, for example in accordance with the German patent application DE 102 21 910.0 by reaction of ammonia with sulfamic acid halides. The disclosure of this publication is hereby incorporated by way of reference.

The sulfamic acid amides IV are preferably prepared by the process described in the not yet published German patent application DE 102 21 910.0. This process comprises the following steps: (i) reaction of a primary or secondary amine with an at least equimolar amount of SO₃ or an SO₃ source in the presence of at least equimolar amounts of a tertiary amine, based in each case on the primary or secondary amine, giving an amidosulfonic acid ammonium salt; (ii) reaction of the amidosulfonic acid ammonium salt with an at least stoichiometric amount of a phosphorus halide, giving a sulfamic acid halide, and (iii) reaction of the sulfamic acid halide obtained in step ii) with ammonia, giving the sulfamic acid amide V.

The process according to the invention allows, for the first time, the preparation of iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula I. The compounds I are novel and also form part of the subject-matter of the present invention.

Among the iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula I, preference is given to those of the formula IA, where the variables R^a, R^b, R^c, R^d are as defined above.

Very particular preference is given to the compounds of the formula IA.1,

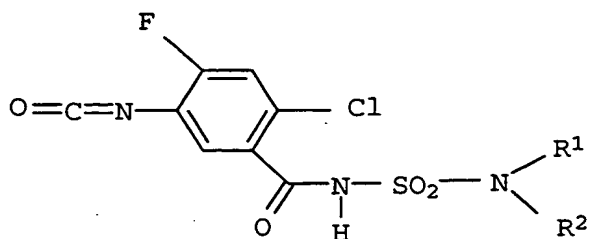


40 where the variables R¹, R², R^a, R^b, R^c, R^d are as defined above.

Among the iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1, particular preference is given to those in which the variables R¹, R², R^a, R^b, R^c, R^d independently of one another, but preferably in combination, are as defined below:

- R^a is cyano or halogen, in particular cyano, fluorine or chlorine;
- R^b is hydrogen;
- R^c is hydrogen or halogen, in particular hydrogen, fluorine or chlorine;
- R^d is hydrogen;
- R^1 and R^2 independently of one another are hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl which is optionally substituted by a substituent selected from the group consisting of halogen, cyano, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -alkylthio, C_3 - C_8 -cycloalkyl, furyl, thienyl, 1,3-dioxolanyl, phenyl which for its part is optionally substituted by halogen or C_1 - C_4 -alkoxy,
- C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkynyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl or phenyl which is optionally substituted by 1 or 2 substituents selected from the group consisting of halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -fluoroalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, nitro and C_1 - C_3 -dialkylamino, naphthyl or pyridyl or
- R^1 and R^2 together form a five-, six- or seven-membered saturated or unsaturated nitrogen heterocycle which may optionally contain a further heteroatom selected from the group consisting of N, a group NR^6 (where R^6 is as defined above) and O as ring member and/or which may be substituted by one, two or three substituents selected from the group consisting of C_1 - C_4 -alkyl and C_1 - C_4 -halogenalkyl.
- In particular, one of the radicals R^1 or R^2 is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl or C_2 - C_6 -alkynyl and the other radical R^1 or R^2 is C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl or phenyl.

- Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-a (\equiv I where W = oxygen, Ar = $Ar-1$ where R^a = Cl and R^b = R^d = hydrogen and R^c = F, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-a.1 to IA.1-a.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.



(IA.1-a)

Table 1:

No.	R ¹	R ²
1	H	CH ₃
2	H	C ₂ H ₅
3	H	CH ₂ CH ₂ -Cl
4	H	CH ₂ CH ₂ -CN
5	H	CH ₂ -CO-OCH ₃
6	H	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
7	H	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
8	H	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
9	H	CH ₂ -C ₂ H ₅
10	H	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
11	H	CH(CH ₃) ₂
12	H	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
13	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
14	H	C(CH ₃) ₃
15	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
16	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
17	H	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
18	H	CH ₂ -CH=CH ₂
19	H	CH(CH ₃)=CH ₂
20	H	CH ₂ =CH-CH ₃
21	H	CH ₂ -C≡CH
22	H	CH(CH ₃)-C≡CH
23	H	cyclopropyl
24	H	CH ₂ -cyclopropyl
25	H	cyclopentyl
26	H	CH ₂ -cyclopentyl
27	H	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
28	H	CH ₂ -(2-furyl)
29	H	CH ₂ -(3-furyl)
30	H	CH ₂ -(2-thienyl)
31	H	CH ₂ -(3-thienyl)
32	H	phenyl

	No.	R ¹	R ²
5	33	H	2-chlorophenyl
	34	H	3-chlorophenyl
	35	H	4-chlorophenyl
	36	H	2-fluorophenyl
	37	H	3-fluorophenyl
10	38	H	4-fluorophenyl
	39	H	2-methylphenyl
	40	H	3-methylphenyl
	41	H	4-methylphenyl
	42	H	2-methoxyphenyl
15	43	H	3-methoxyphenyl
	44	H	4-methoxyphenyl
	45	H	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	46	H	3-(methoxycarbonyl)phenyl
	47	H	4-(methoxycarbonyl)phenyl
20	48	H	2-nitrophenyl
	49	H	3-nitrophenyl
	50	H	4-nitrophenyl
	51	H	2-(dimethylamino)phenyl
	52	H	3-(dimethylamino)phenyl
25	53	H	4-(dimethylamino)phenyl
	54	H	2-(trifluoromethyl)phenyl
	55	H	3-(trifluoromethyl)phenyl
	56	H	4-(trifluoromethyl)phenyl
30	57	H	3-(phenoxy)phenyl
	58	H	4-(phenoxy)phenyl
	59	H	2,4-difluorophenyl
	60	H	2,4-dichlorophenyl
	61	H	3,4-difluorophenyl
35	62	H	3,4-dichlorophenyl
	63	H	3,5-difluorophenyl
	64	H	3,5-dichlorophenyl
	65	H	2-pyridyl
	66	H	3-pyridyl
40	67	H	4-pyridyl
	68	H	α -naphthyl
	69	H	benzyl
	70	H	2-chlorobenzyl
	71	H	3-chlorobenzyl
45	72	H	4-chlorobenzyl
	73	H	2-methoxybenzyl
	74	H	3-methoxybenzyl

	No.	R ¹	R ²
	75	H	4-methoxybenzyl
	76	CH ₃	CH ₃
	77	CH ₃	C ₂ H ₅
5	78	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -Cl
	79	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CN
	80	CH ₃	CH ₂ -CO-OCH ₃
	81	CH ₃	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
10	82	CH ₃	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	83	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	84	CH ₃	CH ₂ -C ₂ H ₅
	85	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	86	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
15	87	CH ₃	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	88	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	89	CH ₃	C(CH ₃) ₃
	90	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
20	91	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	92	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	93	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂
	94	CH ₃	CH(CH ₃)=CH ₂
	95	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₃
25	96	CH ₃	CH ₂ -C≡CH
	97	CH ₃	CH(CH ₃)-C≡CH
	98	CH ₃	cyclopropyl
	99	CH ₃	CH ₂ -cyclopropyl
30	100	CH ₃	cyclopentyl
	101	CH ₃	CH ₂ -cyclopentyl
	102	CH ₃	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
	103	CH ₃	CH ₂ -(2-furyl)
	104	CH ₃	CH ₂ -(3-furyl)
35	105	CH ₃	CH ₂ -(2-thienyl)
	106	CH ₃	CH ₂ -(3-thienyl)
	107	CH ₃	phenyl
	108	CH ₃	2-chlorophenyl
40	109	CH ₃	3-chlorophenyl
	110	CH ₃	4-chlorophenyl
	111	CH ₃	2-fluorophenyl
	112	CH ₃	3-fluorophenyl
	113	CH ₃	4-fluorophenyl
45	114	CH ₃	2-methylphenyl
	115	CH ₃	3-methylphenyl
	116	CH ₃	4-methylphenyl

	No.	R ¹	R ²
	117	CH ₃	2-methoxyphenyl
	118	CH ₃	3-methoxyphenyl
	119	CH ₃	4-methoxyphenyl
5	120	CH ₃	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	121	CH ₃	3-(methoxycarbonyl)phenyl
	122	CH ₃	4-(methoxycarbonyl)phenyl
	123	CH ₃	2-nitrophenyl
10	124	CH ₃	3-nitrophenyl
	125	CH ₃	4-nitrophenyl
	126	CH ₃	2-(dimethylamino)phenyl
	127	CH ₃	3-(dimethylamino)phenyl
	128	CH ₃	4-(dimethylamino)phenyl
15	129	CH ₃	2-(trifluoromethyl)phenyl
	130	CH ₃	3-(trifluoromethyl)phenyl
	131	CH ₃	4-(trifluoromethyl)phenyl
	132	CH ₃	3-(phenoxy)phenyl
20	133	CH ₃	4-(phenoxy)phenyl
	134	CH ₃	2,4-difluorophenyl
	135	CH ₃	2,4-dichlorophenyl
	136	CH ₃	3,4-difluorophenyl
	137	CH ₃	3,4-dichlorophenyl
25	138	CH ₃	3,5-difluorophenyl
	139	CH ₃	3,5-dichlorophenyl
	140	CH ₃	2-pyridyl
	141	CH ₃	3-pyridyl
30	142	CH ₃	4-pyridyl
	143	CH ₃	α-naphthyl
	144	CH ₃	benzyl
	145	CH ₃	2-chlorobenzyl
	146	CH ₃	3-chlorobenzyl
35	147	CH ₃	4-chlorobenzyl
	148	CH ₃	2-methoxybenzyl
	149	CH ₃	3-methoxybenzyl
	150	CH ₃	4-methoxybenzyl
40	151	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	152	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
	153	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
	154	C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
	155	C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
45	156	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	157	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
	158	C ₂ H ₅	CH ₂ -C ₂ H ₅

	No.	R ¹	R ²
5	159	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	160	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
	161	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	162	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	163	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
10	164	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	165	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	166	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	167	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
	168	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂
15	169	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	170	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
	171	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	172	C ₂ H ₅	cyclopropyl
	173	C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopropyl
20	174	C ₂ H ₅	cyclopentyl
	175	C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopentyl
	176	C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
	177	C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-furyl)
	178	C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-furyl)
25	179	C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-thienyl)
	180	C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-thienyl)
	181	C ₂ H ₅	phenyl
	182	C ₂ H ₅	2-chlorophenyl
	183	C ₂ H ₅	3-chlorophenyl
30	184	C ₂ H ₅	4-chlorophenyl
	185	C ₂ H ₅	2-fluorophenyl
	186	C ₂ H ₅	3-fluorophenyl
	187	C ₂ H ₅	4-fluorophenyl
	188	C ₂ H ₅	2-methylphenyl
35	189	C ₂ H ₅	3-methylphenyl
	190	C ₂ H ₅	4-methylphenyl
	191	C ₂ H ₅	2-methoxyphenyl
	192	C ₂ H ₅	3-methoxyphenyl
	193	C ₂ H ₅	4-methoxyphenyl
40	194	C ₂ H ₅	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	195	C ₂ H ₅	3-(methoxycarbonyl)phenyl
	196	C ₂ H ₅	4-(methoxycarbonyl)phenyl
	197	C ₂ H ₅	2-nitrophenyl
	198	C ₂ H ₅	3-nitrophenyl
45	199	C ₂ H ₅	4-nitrophenyl
	200	C ₂ H ₅	2-(dimethylamino)phenyl

No.	R ¹	R ²
201	C ₂ H ₅	3-(dimethylamino)phenyl
202	C ₂ H ₅	4-(dimethylamino)phenyl
203	C ₂ H ₅	2-(trifluoromethyl)phenyl
5 204	C ₂ H ₅	3-(trifluoromethyl)phenyl
205	C ₂ H ₅	4-(trifluoromethyl)phenyl
206	C ₂ H ₅	3-(phenoxy)phenyl
207	C ₂ H ₅	4-(phenoxy)phenyl
10 208	C ₂ H ₅	2,4-difluorophenyl
209	C ₂ H ₅	2,4-dichlorophenyl
210	C ₂ H ₅	3,4-difluorophenyl
211	C ₂ H ₅	3,4-dichlorophenyl
212	C ₂ H ₅	3,5-difluorophenyl
15 213	C ₂ H ₅	3,5-dichlorophenyl
214	C ₂ H ₅	2-pyridyl
215	C ₂ H ₅	3-pyridyl
216	C ₂ H ₅	4-pyridyl
20 217	C ₂ H ₅	α -naphthyl
218	C ₂ H ₅	benzyl
219	C ₂ H ₅	2-chlorobenzyl
220	C ₂ H ₅	3-chlorobenzyl
221	C ₂ H ₅	4-chlorobenzyl
25 222	C ₂ H ₅	2-methoxybenzyl
223	C ₂ H ₅	3-methoxybenzyl
224	C ₂ H ₅	4-methoxybenzyl
225	CH ₂ -C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
30 226	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
227	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
228	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
229	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
230	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
35 231	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
232	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C ₂ H ₅
233	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
234	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
40 235	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
236	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
237	CH ₂ -C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
238	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
239	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
45 240	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
241	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
242	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂

	No.	R ¹	R ²
5	243	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	244	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
	245	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	246	CH ₂ -C ₂ H ₅	cyclopropyl
	247	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopropyl
10	248	CH ₂ -C ₂ H ₅	cyclopentyl
	249	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopentyl
	250	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
	251	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-furyl)
	252	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-furyl)
15	253	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-thienyl)
	254	CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-thienyl)
	255	CH ₂ -C ₂ H ₅	phenyl
	256	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-chlorophenyl
	257	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-chlorophenyl
20	258	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-chlorophenyl
	259	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-fluorophenyl
	260	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-fluorophenyl
	261	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-fluorophenyl
	262	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methylphenyl
25	263	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methylphenyl
	264	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methylphenyl
	265	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methoxyphenyl
	266	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methoxyphenyl
	267	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methoxyphenyl
30	268	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	269	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(methoxycarbonyl)phenyl
	270	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(methoxycarbonyl)phenyl
	271	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-nitrophenyl
	272	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-nitrophenyl
35	273	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-nitrophenyl
	274	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(dimethylamino)phenyl
	275	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(dimethylamino)phenyl
	276	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(dimethylamino)phenyl
	277	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(trifluoromethyl)phenyl
40	278	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(trifluoromethyl)phenyl
	279	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(trifluoromethyl)phenyl
	280	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(phenoxy)phenyl
	281	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(phenoxy)phenyl
	282	CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-difluorophenyl
45	283	CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-dichlorophenyl
	284	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-difluorophenyl

	No.	R ¹	R ²
5	285	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-dichlorophenyl
	286	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-difluorophenyl
	287	CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-dichlorophenyl
	288	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-pyridyl
	289	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-pyridyl
10	290	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-pyridyl
	291	CH ₂ -C ₂ H ₅	α-naphthyl
	292	CH ₂ -C ₂ H ₅	benzyl
	293	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-chlorobenzyl
	294	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-chlorobenzyl
15	295	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-chlorobenzyl
	296	CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methoxybenzyl
	297	CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methoxybenzyl
	298	CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methoxybenzyl
	299	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -Cl
20	300	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CN
	301	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OCH ₃
	302	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	303	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	304	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
25	305	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅
	306	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
	307	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	308	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	309	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
30	310	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
	311	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	312	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	313	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂
	314	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)=CH ₂
35	315	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₃
	316	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH
	317	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-C≡CH
	318	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	cyclopropyl
	319	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopropyl
40	320	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	cyclopentyl
	321	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -cyclopentyl
	322	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
	323	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-furyl)
	324	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-furyl)
45	325	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(2-thienyl)
	326	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	CH ₂ -(3-thienyl)

	No.	R ¹	R ²
5	327	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	phenyl
	328	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-chlorophenyl
	329	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-chlorophenyl
	330	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-chlorophenyl
	331	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-fluorophenyl
10	332	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-fluorophenyl
	333	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-fluorophenyl
	334	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methylphenyl
	335	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methylphenyl
	336	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methylphenyl
15	337	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methoxyphenyl
	338	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methoxyphenyl
	339	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methoxyphenyl
	340	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	341	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(methoxycarbonyl)phenyl
20	342	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(methoxycarbonyl)phenyl
	343	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-nitrophenyl
	344	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-nitrophenyl
	345	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-nitrophenyl
	346	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(dimethylamino)phenyl
25	347	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(dimethylamino)phenyl
	348	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(dimethylamino)phenyl
	349	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-(trifluoromethyl)phenyl
	350	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(trifluoromethyl)phenyl
	351	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(trifluoromethyl)phenyl
30	352	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-(phenoxy)phenyl
	353	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-(phenoxy)phenyl
	354	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-difluorophenyl
	355	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2,4-dichlorophenyl
	356	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-difluorophenyl
35	357	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,4-dichlorophenyl
	358	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-difluorophenyl
	359	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3,5-dichlorophenyl
	360	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-pyridyl
	361	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-pyridyl
40	362	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-pyridyl
	363	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	α-naphthyl
	364	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	benzyl
	365	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-chlorobenzyl
	366	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-chlorobenzyl
45	367	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-chlorobenzyl
	368	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	2-methoxybenzyl

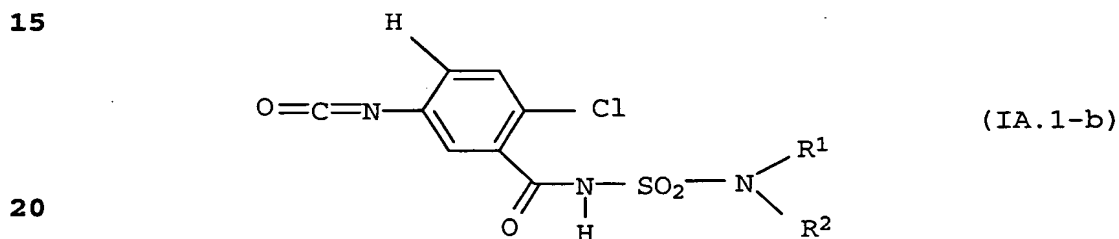
No.	R ¹	R ²
369	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	3-methoxybenzyl
370	CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	4-methoxybenzyl
5 371	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -Cl
372	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -CN
373	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CO-OCH ₃
374	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
375	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
10 376	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
377	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
378	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
379	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
380	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
15 381	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅
382	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
383	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
384	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH=CH ₂
20 385	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)=CH ₂
386	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ =CH-CH ₃
387	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -C≡CH
388	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-C≡CH
389	CH(CH ₃) ₂	cyclopropyl
25 390	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -cyclopropyl
391	CH(CH ₃) ₂	cyclopentyl
392	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -cyclopentyl
393	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)
30 394	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(2-furyl)
395	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(3-furyl)
396	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(2-thienyl)
397	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -(3-thienyl)
398	CH(CH ₃) ₂	phenyl
35 399	CH(CH ₃) ₂	2-chlorophenyl
400	CH(CH ₃) ₂	3-chlorophenyl
401	CH(CH ₃) ₂	4-chlorophenyl
402	CH(CH ₃) ₂	2-fluorophenyl
40 403	CH(CH ₃) ₂	3-fluorophenyl
404	CH(CH ₃) ₂	4-fluorophenyl
405	CH(CH ₃) ₂	2-methylphenyl
406	CH(CH ₃) ₂	3-methylphenyl
407	CH(CH ₃) ₂	4-methylphenyl
45 408	CH(CH ₃) ₂	2-methoxyphenyl
409	CH(CH ₃) ₂	3-methoxyphenyl
410	CH(CH ₃) ₂	4-methoxyphenyl

	No.	R ¹	R ²
5	411	CH(CH ₃) ₂	2-(methoxycarbonyl)phenyl
	412	CH(CH ₃) ₂	3-(methoxycarbonyl)phenyl
	413	CH(CH ₃) ₂	4-(methoxycarbonyl)phenyl
	414	CH(CH ₃) ₂	2-nitrophenyl
	415	CH(CH ₃) ₂	3-nitrophenyl
10	416	CH(CH ₃) ₂	4-nitrophenyl
	417	CH(CH ₃) ₂	2-(dimethylamino)phenyl
	418	CH(CH ₃) ₂	3-(dimethylamino)phenyl
	419	CH(CH ₃) ₂	4-(dimethylamino)phenyl
	420	CH(CH ₃) ₂	2-(trifluoromethyl)phenyl
15	421	CH(CH ₃) ₂	3-(trifluoromethyl)phenyl
	422	CH(CH ₃) ₂	4-(trifluoromethyl)phenyl
	423	CH(CH ₃) ₂	3-(phenoxy)phenyl
	424	CH(CH ₃) ₂	4-(phenoxy)phenyl
	425	CH(CH ₃) ₂	2,4-difluorophenyl
20	426	CH(CH ₃) ₂	2,4-dichlorophenyl
	427	CH(CH ₃) ₂	3,4-difluorophenyl
	428	CH(CH ₃) ₂	3,4-dichlorophenyl
	429	CH(CH ₃) ₂	3,5-difluorophenyl
	430	CH(CH ₃) ₂	3,5-dichlorophenyl
25	431	CH(CH ₃) ₂	2-pyridyl
	432	CH(CH ₃) ₂	3-pyridyl
	433	CH(CH ₃) ₂	4-pyridyl
	434	CH(CH ₃) ₂	α-naphthyl
	435	CH(CH ₃) ₂	benzyl
30	436	CH(CH ₃) ₂	2-chlorobenzyl
	437	CH(CH ₃) ₂	3-chlorobenzyl
	438	CH(CH ₃) ₂	4-chlorobenzyl
	439	CH(CH ₃) ₂	2-methoxybenzyl
	440	CH(CH ₃) ₂	3-methoxybenzyl
35	441	CH(CH ₃) ₂	4-methoxybenzyl
	442	-(CH ₂) ₄ -	
	443	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	
40	444	H	cyclohexyl
	445	CH ₃	cyclohexyl
	446	C ₂ H ₅	cyclohexyl
	447	n-C ₃ H ₇	cyclohexyl
	448	i-C ₃ H ₇	cyclohexyl
45	449	n-C ₄ H ₉	cyclohexyl
	450	i-C ₄ H ₉	cyclohexyl
	451	sec-C ₄ H ₉	cyclohexyl
	452	tert-C ₄ H ₉	cyclohexyl

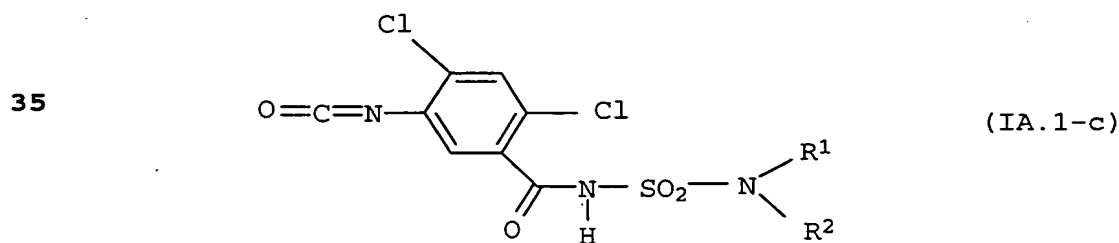
	No.	R ¹	R ²
5	453	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	454	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	455	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	456	n-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	457	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10	458	n-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	459	i-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	460	sec-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	461	tert-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	462	H	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
15	463	CH ₃	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	464	C ₂ H ₅	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	465	n-C ₃ H ₇	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	466	i-C ₃ H ₇	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	467	n-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
20	468	i-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	469	sec-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	470	tert-C ₄ H ₉	CH ₃ S-CH ₂ CH ₂
	471	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	472	CH ₃	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
25	473	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	474	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	475	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	476	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	477	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
30	478	sec-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	479	tert-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ CH ₂
	480	CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂	
	481	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	
	482	CH=CH-CH ₂ -CH ₂	
35	483	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	
	484	CH ₂ -CH ₂ -O-CH(CH ₃)-CH ₂	
	485	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(CH ₃)	
	486	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂	
	487	CH ₂ -CH(CH ₃)-O-CH(CH ₃)-CH ₂	
40	488	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH ₂	
	489	CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	
	490	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)	
	491	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂	
	492	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂	
45	493	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)	

No.	R ¹	R ²
494	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)-CH ₂	
495	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₂ Cl)-CH ₂ -CH ₂	

- 5 Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-b (\equiv I where W = oxygen, Ar = Ar-1 where R^a = Cl and R^b = R^d = hydrogen and R^c = H, A = NR¹R²), where R¹, R² have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being
- 10 preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-b.1 to IA.1-b.495 in which the variables R¹, R² together have the meanings given in one row of Table 1.



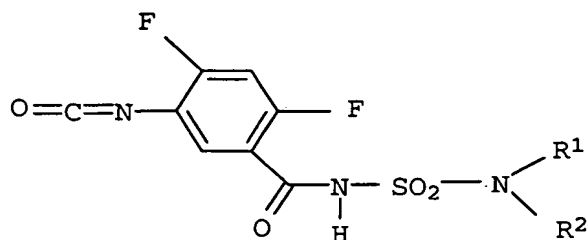
- Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-c (\equiv I where W = oxygen, Ar = Ar-1 where R^a = Cl and R^b = R^d = hydrogen and R^c = Cl, A = NR¹R²), where R¹, R² have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being
- 25 preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-c.1 to IA.1-c.495 in which the variables R¹, R² together have the
- 30 meanings given in one row of Table 1.



- Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-d (\equiv I where W = oxygen, Ar = Ar-1 where R^a = F and R^b = R^d = hydrogen and R^c = F, A = NR¹R²), where R¹, R² have the meanings mentioned
- 45 above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-d.1

to IA.1-d.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

5

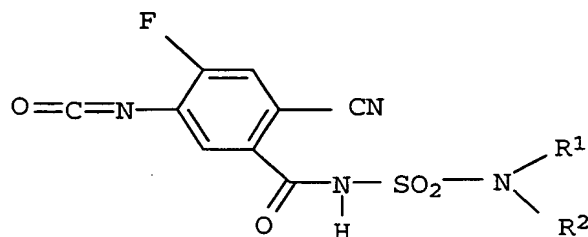


(IA.1-d)

10

Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-e (\equiv I
15 where $W =$ oxygen, $Ar = Ar-1$ where $R^a = CN$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = F$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-e.1 to IA.1-e.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the
20 meanings given in one row of Table 1.

25

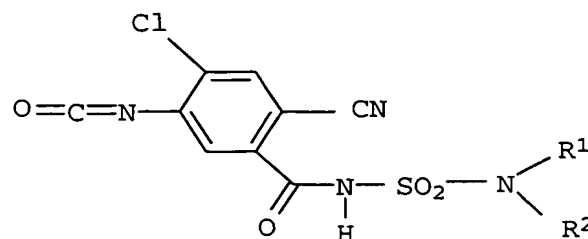


(IA.1-e)

30

Very particular preference is given to the isocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-f (\equiv I
35 where $W =$ oxygen, $Ar = Ar-1$ where $R^a = CN$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = Cl$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-f.1 to IA.1-f.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

40

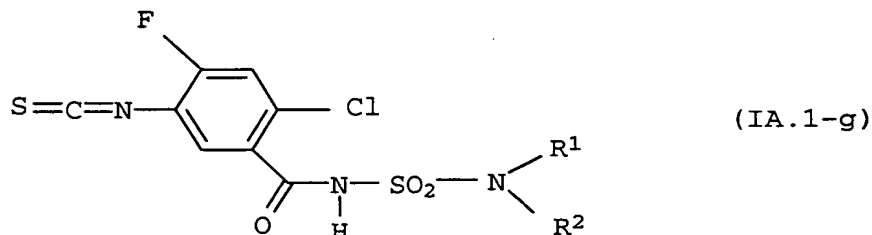


(IA.1-f)

45

Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-g (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = F$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-g.1 to IA.1-g.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

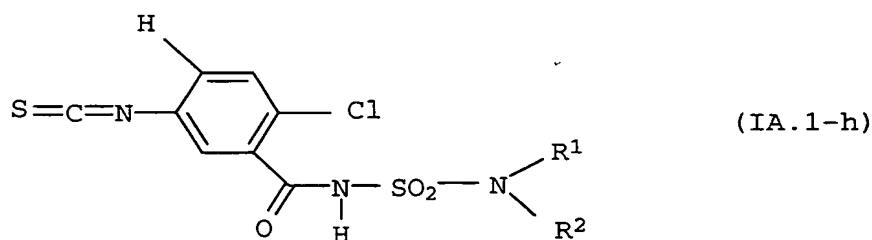
10



15

Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-h (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = H$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-h.1 to IA.1-h.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

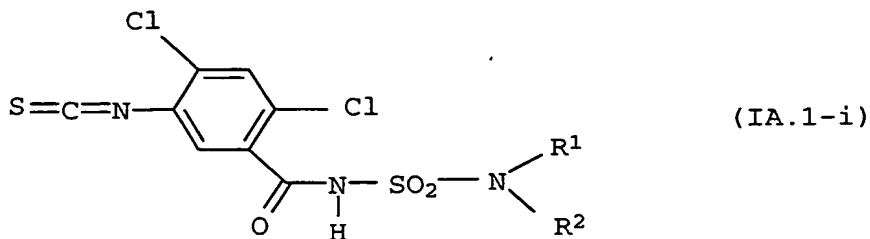
30



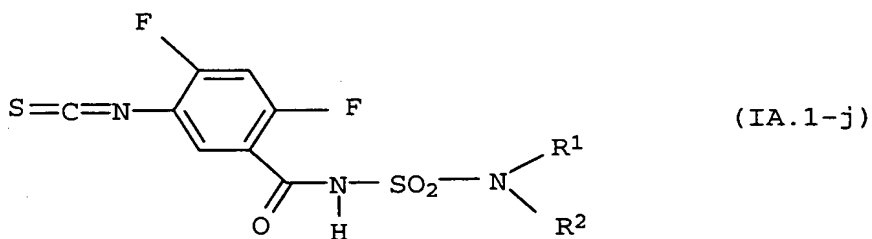
35

Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-i (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = Cl$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-i.1 to IA.1-i.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

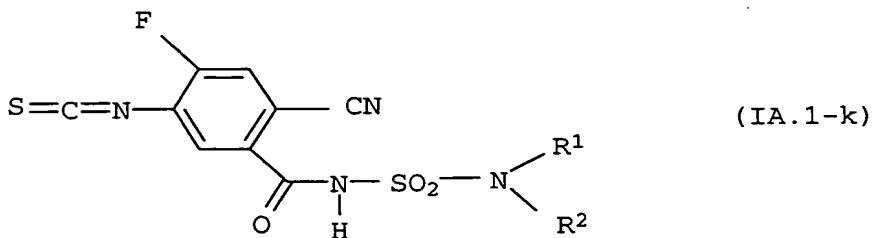
45



- 10 Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-j (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = F$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = F$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as
- 15 being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-j.1 to IA.1-j.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

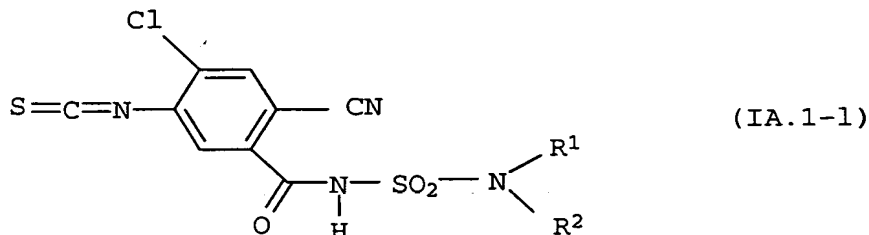


- Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-k
- 30 (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = CN$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = F$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-k.1 to IA.1-k.495 in which the variables R^1 , R^2 together have
- 35 the meanings given in one row of Table 1.



Very particular preference is given to the isothiocyanatobenzoylsulfamic acid amides of the formula IA.1-1 (\equiv I where W = sulfur, Ar = Ar-1 where $R^a = \text{CN}$ and $R^b = R^d =$ hydrogen and $R^c = \text{Cl}$, $A = \text{NR}^1\text{R}^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IA.1-1.1 to IA.1-1.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

10



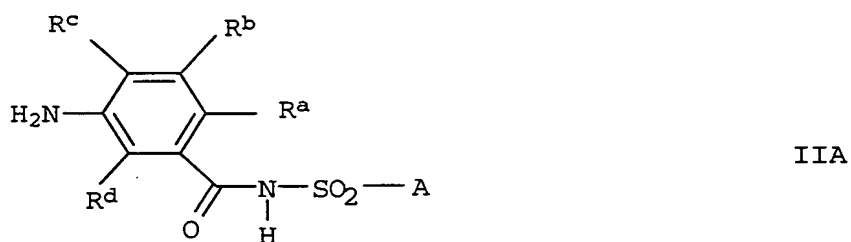
15

In the process according to the invention, the starting materials used are aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula II. These compounds are likewise novel and represent useful intermediates for preparing the iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides I. With respect to the preparation process, reference is made to what has been said above.

25

Accordingly, the present invention also relates to the aniline compounds of the formula II, in particular to compounds of the formula IIA (\equiv II where Ar = Ar-1),

30

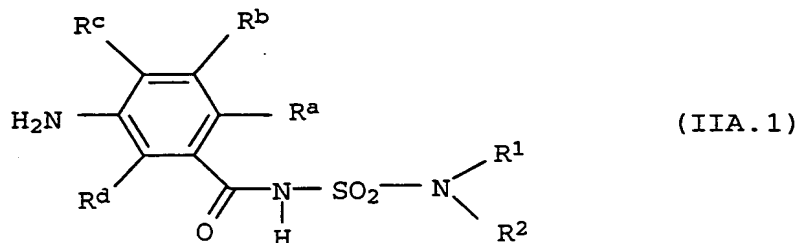


35

where R^a , R^b , R^c , R^d and A are as defined above. In the formula IIA, R^a , R^b , R^c , R^d and A preferably denote those radicals which have already been mentioned in connection with the description of the compounds I according to the invention as being preferred for these variables.

Particular preference is given to the compounds of the formula IIA.1,

5

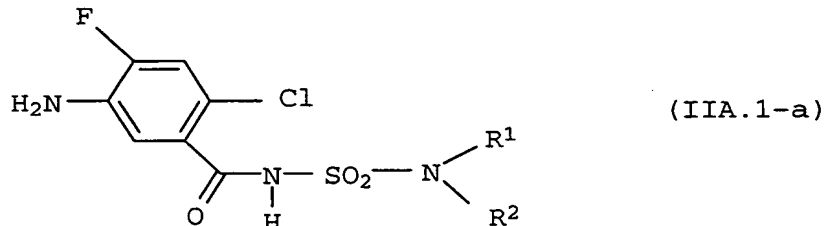


10 in which the variables R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d are as defined above. In the formula IIA.1, the variables R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds IA.1 according to the invention as being preferred.

15

Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-a (\equiv II where $Ar = Ar-1$ where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = F$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IIA.1-a.1 to IIA.1-a.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

25



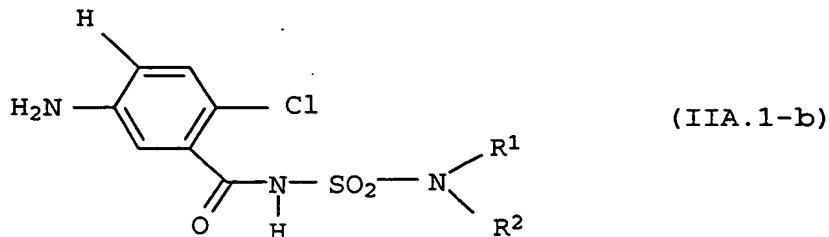
30

Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-b (\equiv II where $Ar = Ar-1$ where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = H$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IIA.1-b.1 to IIA.1-b.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

40

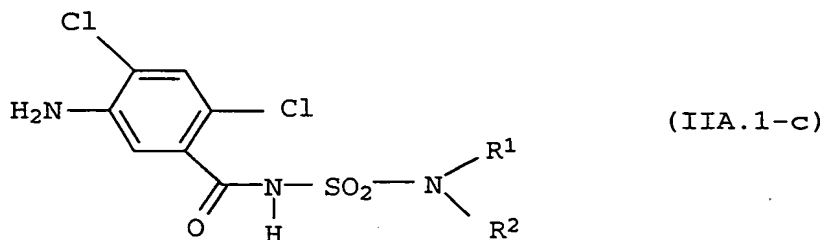
45

5



- 10 Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-c (\equiv II where Ar = Ar-1 where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = Cl$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the
- 15 compounds IIA.1-c.1 to IIA.1-c.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

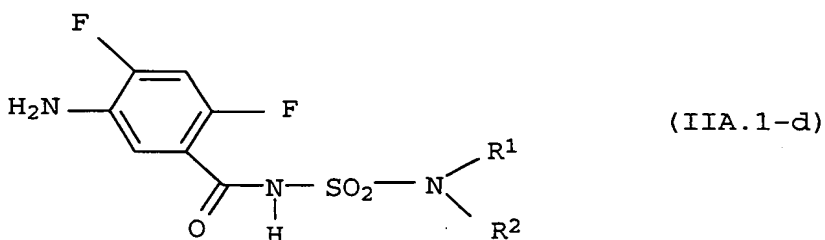
20



25

- Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-d (\equiv II where Ar = Ar-1 where $R^a = F$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = F$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2
- 30 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IIA.1-d.1 to IIA.1-d.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

35



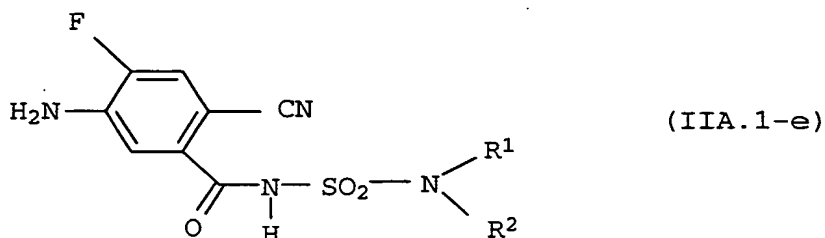
40

- Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-e (\equiv II where Ar = Ar-1 where $R^a = CN$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = F$, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2
- 45 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings

mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IIA.1-e.1 to IIA.1-e.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

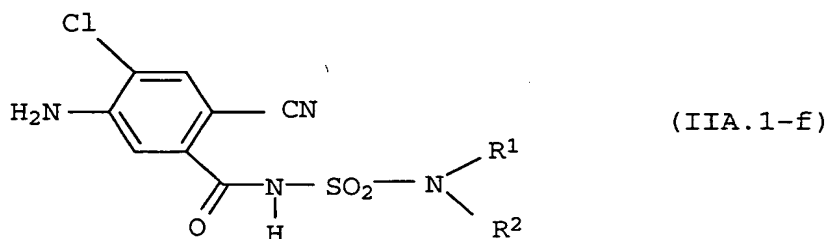
5

10



Very particular preference is given to the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA.1-f (\equiv II where $Ar = Ar-1$ where $R^a = CN$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = Cl$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds IIA.1-f.1 to IIA.1-f.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

25



30

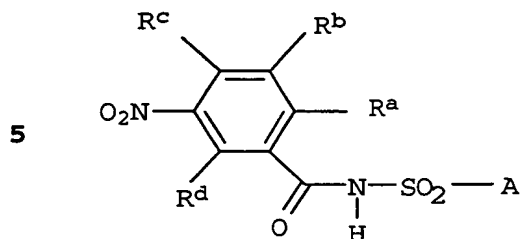
The nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula V are likewise novel and also represent useful intermediates for preparing the iso(thio)cyanatobenzoylsulfamic acid amides I. They also form part of the subject-matter of the present invention.

35

Accordingly, the present invention also relates to the nitro compounds of the formula V, in particular to compounds of the formula VA (\equiv V where $Ar = Ar-1$),

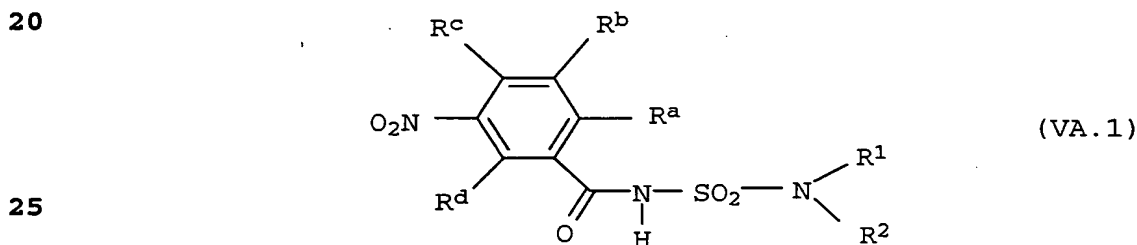
40

45



10 where R^a , R^b , R^c , R^d and A are as defined above. In the formula VA, R^a , R^b , R^c , R^d and A preferably denote those radicals which have already been mentioned in connection with the description of the compound I according to the invention as being preferred for these variables.

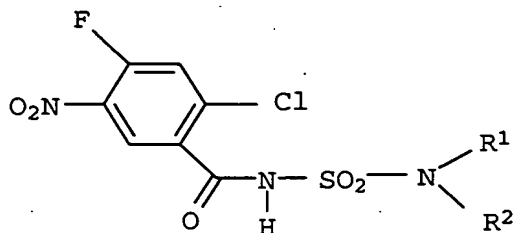
15 Very particular preference is given to the compounds of the formula VA.1,



in which the variables R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d are as defined above. In the formula VA.1, the variables R^1 , R^2 , R^a , R^b , R^c , R^d preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds IA.1 according to the invention as being preferred.

Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-a (\equiv V where Ar = Ar-1 where R^a = Cl and R^b = R^d = hydrogen and R^c = F, A = NR^1R^2), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds VA.1-a.1 to VA.1-a.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

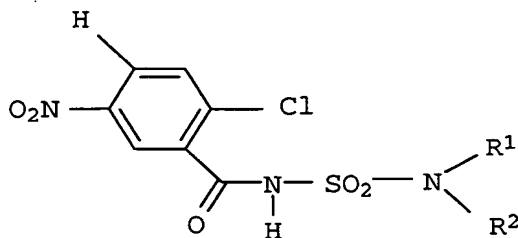
5



(VA.1-a)

- 10 Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-b ($\equiv V$ where $Ar = Ar-1$ where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = H$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the
- 15 compounds VA.1-b.1 to VA.1-b.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

20

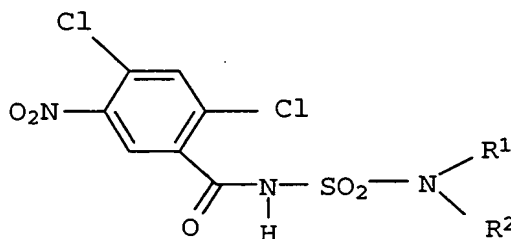


(VA.1-b)

25

- Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-c ($\equiv V$ where $Ar = Ar-1$ where $R^a = Cl$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = Cl$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2
- 30 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds VA.1-c.1 to VA.1-c.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

35



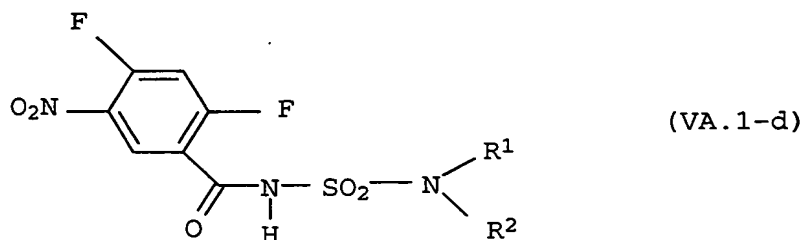
(VA.1-c)

40

- Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-d ($\equiv V$ where $Ar = Ar-1$ where $R^a = F$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = F$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings
- 45

mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds VA.1-d.1 to VA.1-d.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

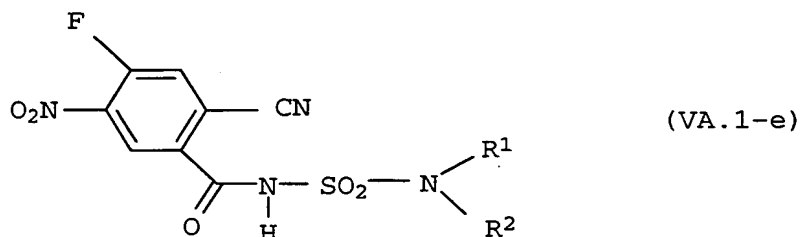
5



10

Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-e ($\equiv V$ where $Ar = Ar-1$ where $R^a = CN$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = F$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds VA.1-e.1 to VA.1-e.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

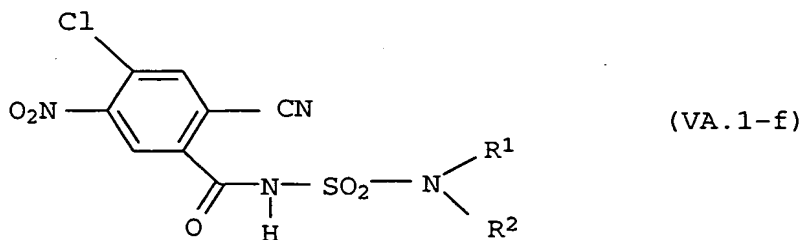
25



30

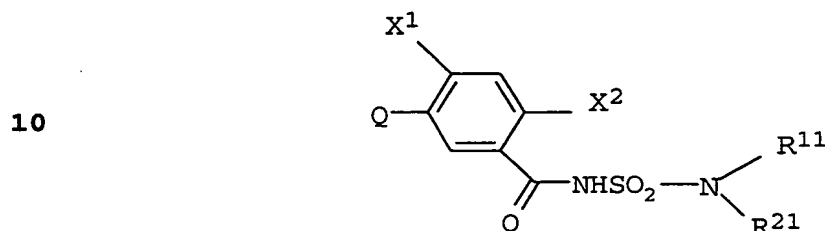
Very particular preference is given to the nitrobenzoylsulfamic acid amides of the formula VA.1-f ($\equiv V$ where $Ar = Ar-1$ where $R^a = CN$ and $R^b = R^d = \text{hydrogen}$ and $R^c = Cl$, $A = NR^1R^2$), where R^1 , R^2 have the meanings mentioned above, and in particular the meanings mentioned as being preferred. Examples of such compounds are the compounds VA.1-f.1 to VA.1-f.495 in which the variables R^1 , R^2 together have the meanings given in one row of Table 1.

40

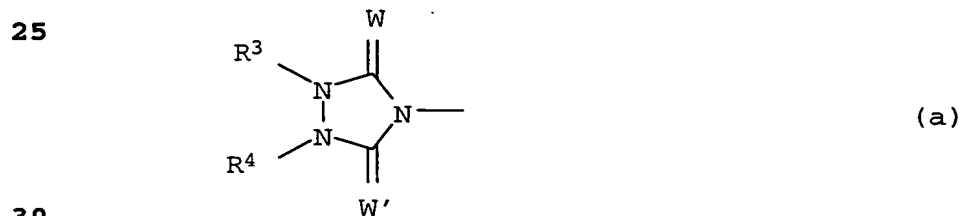


45

The bifunctional phenyl iso(thio)cyanates I according to the invention can be used as starting materials for pharmacologically active compounds or crop protection agents. WO 01/83459, for example, describes herbicidal 3-(triazolidinedione)-substituted benzoic acid sulfamoyl amides of the formula below



15 where X¹ is hydrogen, halogen, C₁-C₄-alkyl, X² is hydrogen, CN, CS-NH₂, halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, R¹¹ and R²¹ have the meanings given above for R¹ and R², respectively, and are in particular hydrogen, unsubstituted or substituted hydroxyl, C₁-C₁₀-alkyl, C₂-C₁₀-alkenyl, C₃-C₁₀-alkynyl, C₃-C₇-cycloalkyl, 20 phenyl, benzyl or C₅-C₇-cycloalkenyl, or R¹¹ and R²¹ together with the nitrogen atom to which they are attached form a 3- to 7-membered heterocyclic ring, and Q is a radical of the formula a

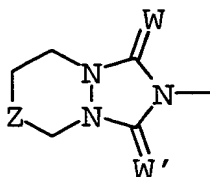


where W is as defined above, W' is O or S and R³ and R⁴ independently of one another are one of the radicals below:

35 hydrogen, cyano, amino, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-haloalkoxy, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₃-C₆-alkynyl, benzyl, OR⁵ (where R⁵ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, unsubstituted or substituted phenyl 40 or unsubstituted or substituted benzyl), C₁-C₃-cyanoalkyl, or R³ and R⁴ together with the nitrogen atoms to which they are attached form a four- to seven-membered heterocycle which is optionally interrupted by sulfur, oxygen, a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) or nitrogen and which is unsubstituted or mono- or 45 polysubstituted by halogen or C₁-C₄-alkyl,

and is in particular a radical of the formula b:

5

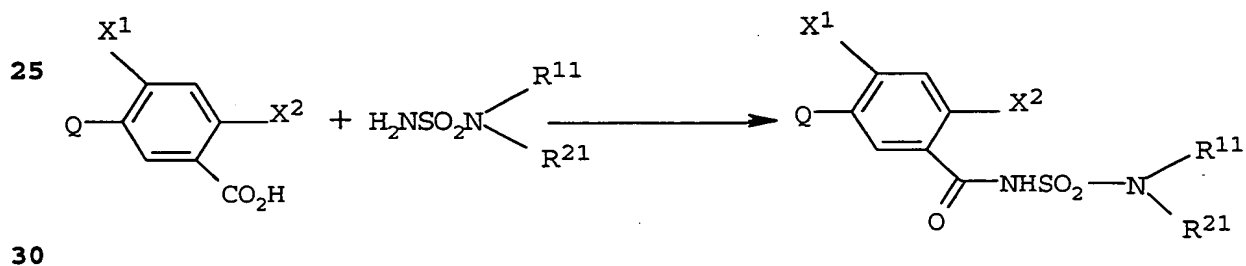


(b)

10 where W is as defined above and W' and Z independently of one another are oxygen or sulfur.

The herbicides described in WO 01/83459 are not always obtainable in sufficient yields and purity. The processes described therein
15 are based, for example:

A) on the condensation of a substituted benzoic acid with a substituted sulfamic acid amide in the presence of N,N-carbonyldiimidazole (CDI) or the conversion of the
20 carboxylic acid into its acid chloride and subsequent reaction of the acid chloride with the sulfamic acid amide.



30

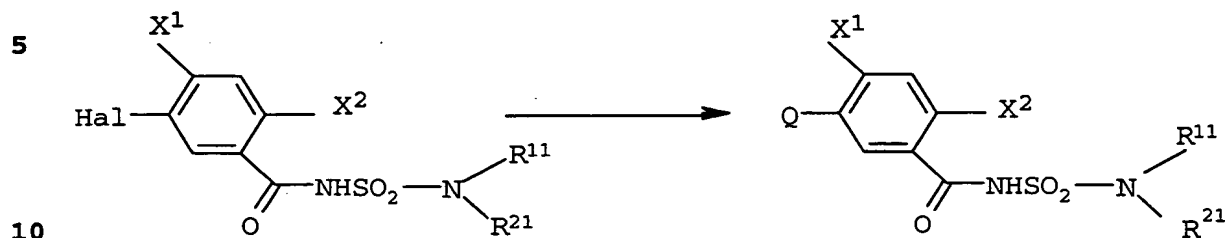
Here, the variables R¹¹, R²¹, X¹ and X² may have the meanings mentioned above, and Q is a 5- or 6-membered heterocycle, for example a radical a or b.

35

This process has the disadvantage that the benzoic acid used can only be obtained from the ester precursor by cleavage with boron tribromide, with the corresponding amount of salt being produced. Moreover, the yield of the condensation with
40 sulfamic acid amides is only from 16 to 45%. Even the detour via an acid chloride, prepared beforehand, gives the desired benzoylsulfamic acid amide in a yield of only 26%, and in addition, its impurities have to be removed chromatographically.

45

B) The substitution of a halogen radical by the heterocyclic radical Q:

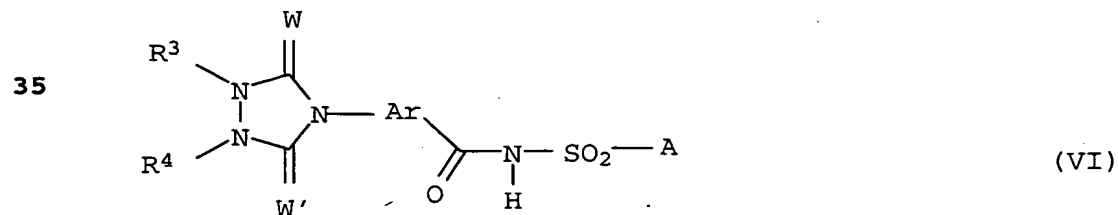


15 Here, the variables R¹¹, R²¹, X¹ and X² may have the meanings mentioned above, Hal is fluorine, chlorine or bromine and Q is a 5- or 6-membered heterocycle, for example a radical a or b.

20 This process has the disadvantages that the halogenated aromatic compound used has to be provided in a complicated manner via a Sandmeyer reaction, and moreover an unsatisfactory selectivity in the reaction of the 5-halo-substituted compound, compared to the - activated - 2,4-dihalosubstituents present in the same molecule.

25 Accordingly, all of the prior-art processes for preparing 3-(triazolidinedione)-substituted benzoylsulfamoylamides and their sulfur analogs are unsatisfactory with respect to a short reaction time, a simple practice of the reaction, yields and purity of the end products, and are therefore uneconomical.

30 Accordingly, it is another object of the present invention to provide a process for preparing compounds of the formula VI,

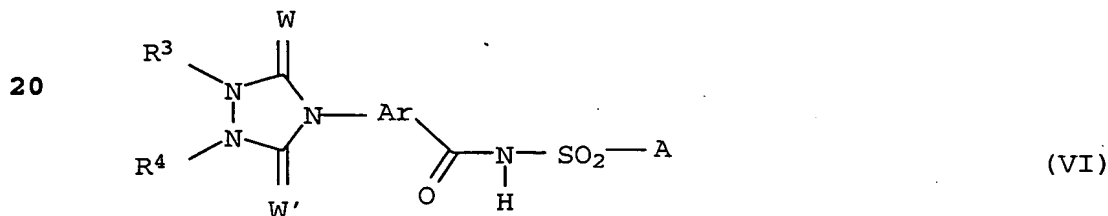


40 where W, Ar and A are as defined in claim 1, W' is O or S and R³ and R⁴ independently of one another are hydrogen, cyano, amino, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-haloalkoxy, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₃-C₆-alkynyl, benzyl, OR⁵ (where R⁵ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, unsubstituted or substituted phenyl

or unsubstituted or substituted benzyl), C₁-C₃-cyanoalkyl, or R³ and R⁴ together with the nitrogen atoms to which they are attached form a four- to seven-membered heterocycle which is optionally interrupted by sulfur, oxygen, a group NR⁶ (where R⁶ is as defined
 5 above) or nitrogen and which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by halogen or C₁-C₄-alkyl.

Surprisingly, it has now been found that, starting with the compounds of the formula I according to the invention, in
 10 particular the compounds of the formula IA, it is possible to prepare the compounds of the formula VI described in WO 01/83459 in a much more simple manner, without side reactions and in higher yields and purity.

15 Accordingly, the present invention also provides a process for preparing compounds of the formula VI

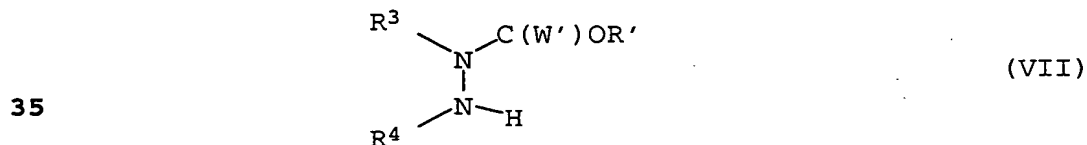


25

where R³, R⁴, W, W', Ar, A are as defined above

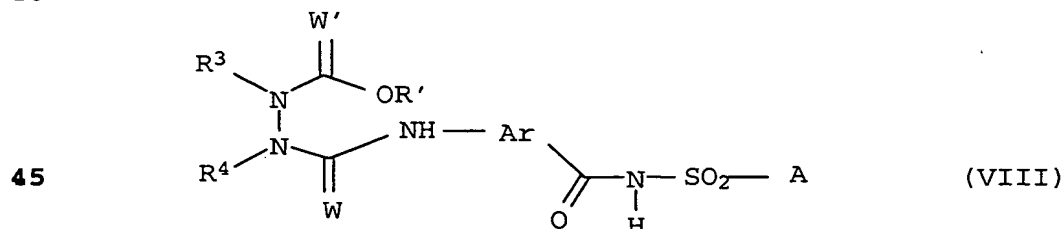
which comprises the following steps

30 (i) reaction of a compound of the formula I as defined above with an oxadiazinecarboxylic acid ester of the formula VII,



where W' is as defined above and R' is C₁-C₄-alkyl, giving a urea derivative of the formula VIII

40



where the variables R^3 , R^4 , R' , W , W' , Ar and A are as defined above, and

- (ii) cyclization of the resulting intermediate VIII, giving a
5 compound of the formula VI.

Step (i) is carried out in a manner known per se, for example as described in WO 02/20531. In general, the iso(thio)cyanate of the formula I according to the invention is added to a compound of
10 the formula VII, preferably in a solvent. Suitable solvents are hydrocarbons, such as pentane, hexane, cyclopentane, cyclohexane, toluene, xylene; chlorinated hydrocarbons, such as methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, chlorobenzene, 1,2-, 1,3- or
15 1,4-dichlorobenzene; ethers, such as 1,4-dioxane, anisole; glycol ethers, such as dimethyl glycol ether, diethyl glycol ether, diethylene glycol dimethyl ether; esters, such as ethyl acetate, propyl acetate, methyl isobutyrate, isobutyl acetate; carboxamides, such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone;
20 nitrated hydrocarbons, such as nitrobenzene, nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, butyronitrile or isobutyronitrile; or else mixtures of individual solvents. The addition is generally carried out over a period of from 5 to 30 minutes. During the addition, the temperature is usually from 10 to 25°C.
25 To bring the reaction to completion, the mixture is stirred for another 0.5 to 24 hours at from 20 to 80°C. It is, of course, also possible to initially charge the iso(thio)cyanate I in one of the abovementioned solvents, to add the compound VII and then to bring the reaction to completion as described above. Usually,
30 from 0.9 to 1.4 mol, preferably from 0.95 to 1.1 mol and particularly preferably from 0.98 to 1.15 mol of the compound VII are employed per mole of the compound I. The compound of the formula VII used in step (i) is known or can be prepared similarly to the process described in WO 02/20531.

35 Step (ii) is again carried out in a manner known per se, for example as described in WO 02/20531, by treating the compound of the formula VIII with a base.

40 Suitable bases are, in principle, all compounds capable of abstracting the acidic proton of the NH group of the urea function in the compounds of the formula VIII. These include oxo bases, nitrogen bases and hydride bases.

45 The oxo bases include, for example, inorganic bases, such as alkali metal or alkaline earth metal hydroxides, alkali metal or alkaline earth metal bicarbonates, and also alkali metal and

- alkaline earth metal carbonates, for example lithium hydroxide, bicarbonate or carbonate, sodium hydroxide, bicarbonate or carbonate, potassium hydroxide, bicarbonate or carbonate, calcium hydroxide, bicarbonate or carbonate, or magnesium hydroxide,
- 5 bicarbonate or carbonate. Suitable oxo bases are likewise alkali metal alkoxides, in particular those of lithium, sodium or potassium, where, in general, alkoxides of C₁-C₆-, preferably C₁-C₄-alkanols, such as sodium methoxide, ethoxide, n-butoxide or tert-butoxide or potassium methoxide, ethoxide, n-butoxide or
- 10 tert-butoxide are used. The nitrogen bases include primary, secondary or, preferably, tertiary amines, for example trialkylamines, such as triethylamine, tri-n-propylamine, N-ethyldiisopropylamine; cycloaliphatic amines, such as N,N-dimethylcyclohexylamine; cyclic amines, such as
- 15 azabicyclo[2.2.2]octane (= triethylenediamine), N-methylpyrrolidine, N-ethylpiperidine; dialkylanilines, such as dimethylaminoaniline; p-dimethylaminopyridine; furthermore aromatic nitrogen heterocycles, such as pyridine, α -, β - or γ -picoline, 2,4- and 2,6-lutidine, quinoline, quinazoline,
- 20 quinoxaline, pyrimidine; and also tertiary amides, for example dimethylformamide, N-methylformamide, N-methylpyrrolidone or tetramethylurea.

- Suitable hydride bases are, for example, alkali metal hydrides,
- 25 such as sodium hydride or potassium hydride. Preferred bases are tertiary amines, in particular trialkylamines.

- Preference is given to using from 0.9 to 1.4 mol, in particular from 0.95 to 1.2 mol and with particular preference from 0.98 to
- 30 1.15 mol of the compound VIII per mole of base.

- For the reaction of the compound VIII with the base, the compound VIII is preferably initially charged in one of the solvents mentioned above or in a solvent mixture, and the base is added
- 35 with mixing, for example with stirring, to the reaction mixture. The addition of the base is preferably carried out at a temperature in the range from 0 to 50°C and in particular from 10 to 30°C.

- 40 In general, the components are then allowed to react for another 10 minutes to 48 hours at from 20 to 150°C, preferably from 20 to 100°C and in particular from 20 to 60°C, to bring the reaction to completion. In the case of thioureas of the formula VIII (W = S), the reaction is generally substantially complete (conversion >
- 45 90%) after 0.5-10 hours, and in the case ureas of the formula VIII (W = O) after 4-48 hours and in particular after 8-24 hours. However, it is also possible to initially charge the base,

preferably in one of the solvents mentioned above, followed by addition of the compound VIII and conclusion of the reaction as above.

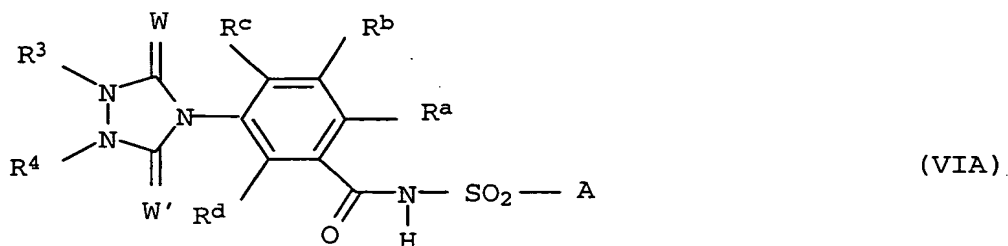
- 5 The concentration of the starting materials in the solvent is generally in the range from 0.5 to 5 mol/l, preferably in the range from 0.2 to 2 mol/l.

Work-up of the reaction is carried out in a customary manner, for example by aqueous extraction, by dialysis and/or chromatographically.

The present process relates in particular to the preparation of compounds VIA

15

20

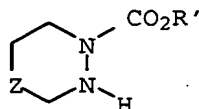


- 25 where R^3 and R^4 are as defined above and the variables W , W' , R^a , R^b , R^c , R^d , A have the meanings given above and in particular the meanings which have already been mentioned in connection with the description of compound IA as being preferred for these variables. In this case, the compound used in the process
- 30 according to the invention for preparing the compound VIA is a compound of the formula IA, preferably a compound of the formula IA.1.

A preferred compound of the formula VII is, for example, a

35 compound of the formula (VII')

40



(VII')

where Z is O or S and R' is C_1 - C_4 -alkyl. This compound is known from WO 02/20531.

- 45 By this route, starting with the compounds of the formula IA, it is possible, in accordance with Scheme 3 below, to prepare in particular compounds of the formula IX (= compound VIA where $R^b =$

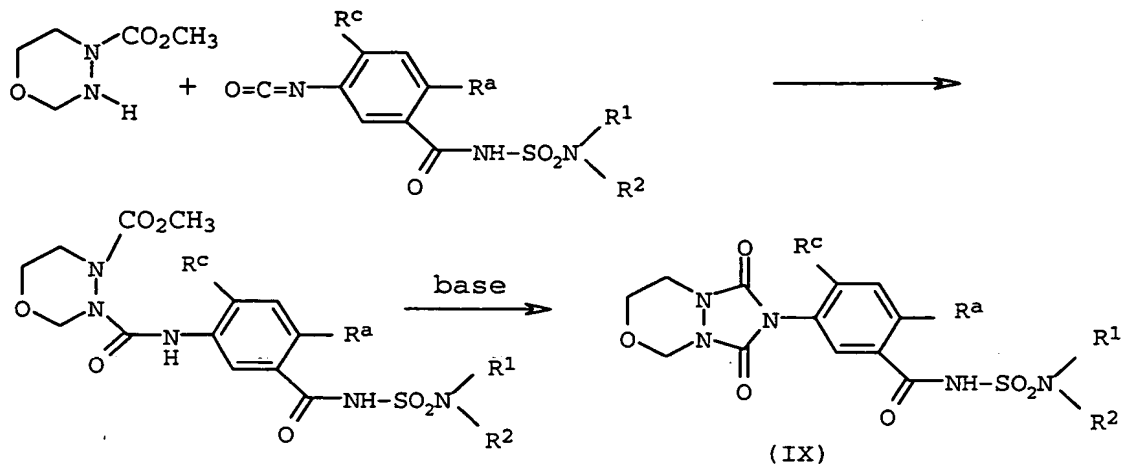
$R^d = H$, $A = NR^1R^2$, $W = W' = O$ and R^3, R^4 are $CH_2CH_2OCH_2$.

Scheme 3:

5

10

15



20 Here, the variables R^a , R^c , R^1 and R^2 have the meanings mentioned above.

The process according to the invention is, with respect to yields and purity, superior to the process described in WO 01/83459.

25 Moreover, its practice is much easier. With respect to the disadvantages of the process known from WO 01/83459, reference is made to what has been said above.

The examples below serve to illustrate the invention

30

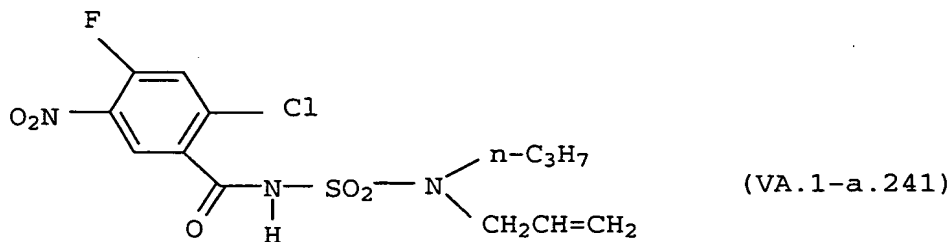
I Preparation of the nitrobenzoylsulfamic acid amides
(intermediate of the formula VA.1; intermediates VA.1-1 to
VA.1-24):

35 Example 1:

N-(2-Chloro-4-fluoro-5-nitrobenzoyl)-N'-n-propyl-N'-allyl-sulfamide (VA.1-a.241)

40

45



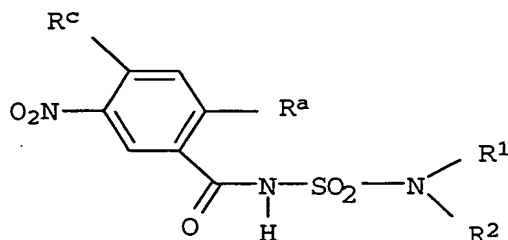
At from -5°C to 0°C , 11.62 g (0.0474 mol) of 2-chloro-4-fluoro-5-nitrobenzoyl chloride in 50 ml methylene chloride were added with stirring, over 30 minutes, to a mixture of 8.50 g (0.048 mol) of N'-propyl-N'-allylsulfamide, 10.38 g (0.103 mol) of triethylamine and 0.09 g (0.736 mmol) of 4-N,N-dimethylaminopyridine in 90 ml of methylene chloride. The funnel was rinsed with 10 ml of the solvent. The mixture was initially stirred at 0°C for 1 hour and then at 22°C for 2 hours. 50 ml of 1N hydrochloric acid were then added, the mixture was stirred and the phases were separated. The organic phase was washed two more times with 1N hydrochloric acid and the aqueous phase was extracted with methylene chloride. Drying of the organic phase over magnesium sulfate was followed by filtration and concentration of the solution. The residue was triturated with diethyl ether/pentane, filtered off with suction and dried, giving 18.41 g (91.9% of theory) of the title compound of melting point (m.p.) of $110-112^{\circ}\text{C}$.

The intermediates VA.1 (compounds of the formula VI where Ar = Ar-1 where R^b , R^d = H and R^1 and R^2 have the meanings given in Table 1) of Examples 2 to 24 listed in Table 2 were obtained in an analogous manner.

Table 2:

25

30



(VA.1)

Example / No. 1)	R^c	R^a	R^1	R^2	m.p. [$^{\circ}\text{C}$] / ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)
1 VA.1-a.241	F	Cl	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	110-112
2 VA.1-a.490	F	Cl	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2$		137 - 138
3 VA.1-a.387	F	Cl	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	160 - 161
4 VA.1-b.492	H	Cl	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2$		151 - 152
5 VA.1-b.241	H	Cl	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$	132 - 134

	Example / No. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C] / ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
5	6 VA.1-b.387	H	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	138 - 140
	7 VA.1-a.86	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	121 - 122
	8 VA.1-a.76	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
10	9 VA.1-a.77	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	10 VA.1-a.84	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	11 VA.1-a.98	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
15	12 VA.1-a.85	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
	13 VA.1-a.88	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
20	14 VA.1-a.87	F	Cl	CH ₃	sec-C ₄ H ₉	
	15 VA.1-a.89	F	Cl	CH ₃	tert-C ₄ H ₉	
	16 VA.1-a.93	F	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
25	17 VA.1-a.96	F	Cl	CH ₃	HC≡C-CH ₂	
	18 VA.1-a.107	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	19 VA.1-a.445	F	Cl	CH ₃	cyclohexyl	
30	20 VA.1-a.181	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	21 VA.1-a.446	F	Cl	C ₂ H ₅	cyclohexyl	
	22 VA.1-a.160	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
35	23 VA.1-a.167	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	
40	24 VA.1.-b.87	H	Cl	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	8,4 (d, 1H), 8,2 (m, 1H), 7,6 (d, 1H), 4,0 (sept., 1H), 2,9 (s, 3H), 1,5 (m, 2H), 1,2 (d, 6H), 0,9 (t, 3H).
45						

1) compound number according to Table 1

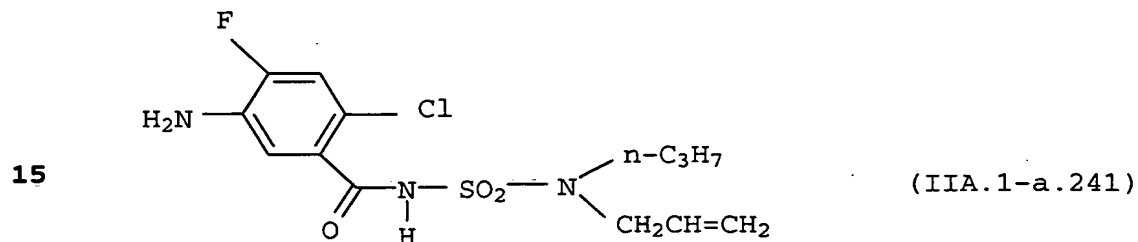
II Preparation of the aminobenzoylsulfamic acid amides of the formula IIA (intermediates IIA.1):

5

IIa Reduction of the nitro group using iron powder in acetic acid

Example 25: N-(5-Amino-2-chloro-4-fluorobenzoyl)-N'-allyl-N'-n-propylsulfamide (IIA.1-a.241)

10



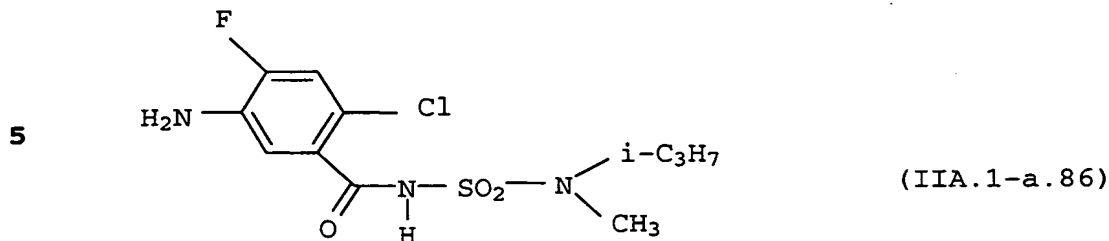
20 With stirring, a solution of 17.1 g (45.02 mmol) of the compound VA.1-a.241 from Example 1 in a mixture of 5 ml of tetrahydrofuran and 40 ml of acetic acid was added at 70 to 75°C over a period of 25 minutes to a suspension of 7.54 g (135.072 mmol) of iron powder in 60 ml of acetic acid. The mixture was stirred at 70 to 25 75°C for another hour and then allowed to cool and concentrated under reduced pressure. The residue was stirred with ethyl acetate and filtered, and the precipitate was washed with ethyl acetate. The filtrate was stirred with activated carbon and magnesium sulfate, filtered, washed and concentrated. The residue 30 was turned into a paste using ethyl acetate, triturated with pentane, filtered off with suction and dried, giving 12.1 g (75.3% of theory) of the title compound of melting point 104-106°C.

35 IIb Catalytic hydrogenation of the nitro group

Example 31: N-(5-Amino-2-chloro-4-fluorobenzoyl)-N'-methyl-N'-isopropylsulfamide (IIA.1-a.86)

40

45

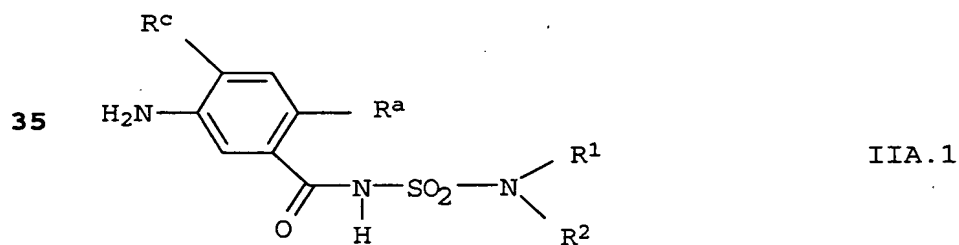


10

112.0 g (0.317 mol) of the compound VA.1-a.86 from Example 7 and 100 g of Raney nickel in 1200 ml of methanol were initially charged in a hydrogenation apparatus. With stirring, the apparatus was flushed with 10 l of nitrogen and with 10 l of hydrogen. With stirring, the mixture was hydrogenated at 22 - 23°C using a hydrogen pressure of 0.1 bar. In total, 21.3 l of hydrogen were taken up. The mixture was vented and again flushed with 10 l of nitrogen. The reaction mixture was filtered off with suction through silica gel and the filtrate was concentrated under reduced pressure. This gave 100.5 g (97% of theory) of the title compound of melting point 160 - 162°C (purity according to HPLC: 99.1%).

25 Starting with the nitrobenzoylsulfamic acid amides VA.1 listed in Table 2, the intermediates IIA (compounds of the formula II where Ar = Ar-1 where R^b, R^d = H and R¹ and R² have the meanings given in Table 1) of Example 26 to Example 48 listed in Table 3 were obtained in an analogous manner.

30 Table 3:



40

45

	Example / No. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C] / ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
5	25 IIA.1-a.241	F	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	104 - 106
	26 IIA.1-a.492	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		144 - 145
10	27 IIA.1-a.387	F	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	153 - 154
	28 IIA.1-b.492	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		139
	29 IIA.1-b.241	H	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	138
15	30 IIA.1-b.387	H	Cl	i-C ₃ H ₇	HC≡C-CH ₂	139 - 140
	31 IIA.1-a.86	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	160 - 162
	32 IIA.1-a.76	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
20	33 IIA.1-a.77	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	34 IIA.1-a.84	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	35 IIA.1-a.98	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
25	36 IIA.1-a.85	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
	37 IIA.1-a.88	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	38 IIA.1-a.87	F	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	
30	39 IIA.1-a.89	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	40 IIA.1-a.93	F	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
35	41 IIA.1-a.96	F	Cl	CH ₃	HC≡C-CH ₂	
	42 IIA.1-a.107	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	43 IIA.1-a.445	F	Cl	CH ₃	Cyclohexyl	
40	44 IIA.1-a.181	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	45 IIA.1-a.446	F	Cl	C ₂ H ₅	Cyclohexyl	
	46 IIA.1-a.160	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	

45

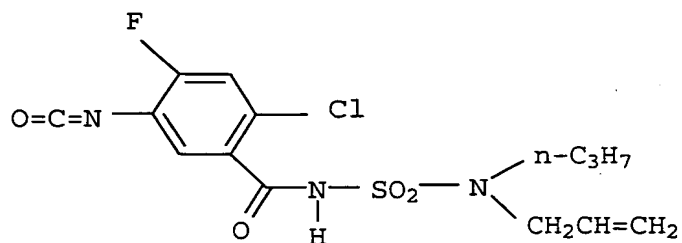
Example / No. 1)	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C] / ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
47 IIA.1-a.167	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	
48 IIA.1-b.87	H	Cl	CH ₃	sek.-C ₄ H ₉	8,8 (br. s), 7,2 (d, 1H), 7,1 (m, 1H), 6,8 (d, 1H), 4,0 (m, 1H), 3,8 (br. s, 2H), 2,9 (s, 3H), 1,6-1,4 (m, 2H), 1,2 (d, 3H), 0,9 (t, 3H)

1) compound number according to Table 1

III Preparation of the phenyl iso(thio)cyanates I

Example 109:

N-(2-Chloro-4-fluoro-5-isocyanatobenzoyl)-N'-allyl-N'-n-propyl-sulfamide (IA.1-a.241)



(IA.1-a.241)

- With stirring at 15 to 25°C, 4.7 ml of a 4 M solution of HCl in dioxane (corresponds to 18.9 mmol of hydrogen chloride) was added to 6.0 g (17.2 mmol) of the compound IIA.1-a.241 from Example 25 in 50 ml of dioxane. The mixture was stirred at 22°C for another hour. With stirring and slowly increasing the temperature to 95°C, 3.4 g (34.3 mmol) of phosgene were introduced over a period of 1 h. Unreacted phosgene was flushed out with nitrogen. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure,

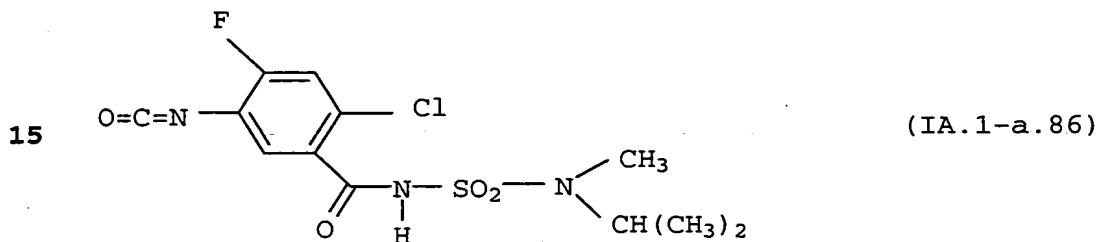
the residue was triturated with pentane and the supernatant was decanted off and concentrated under reduced pressure. This gave 6.5 g (95.8% of theory, purity according to $^1\text{H-NMR}$: 95%) of the title compound of melting point 85 - 95°C (decomp.).

5 IR (KBr): $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 2265 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ 1724 cm^{-1} .

Example 94:

N-(2-Chloro-4-fluoro-5-isocyanatobenzoyl)-N'-methyl-N'-isopropyl-sulfamide (IA.1-a.86)

10



20

A) by reaction with phosgene

At 22°C and with stirring, phosgene was introduced into a solution of 5.0 g (15.4 mmol) of the compound IIA.1-a.86 from Example 31 in 50 ml of dioxane. Over a period of 20 minutes, the temperature was increased to the reflux temperature of the solvent mixture. Phosgene was introduced for another hour and the mixture was then allowed to cool to room temperature and flushed with nitrogen. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure, initially at 22°C and then at 70°C. The residue was triturated with n-hexane, the n-hexane was decanted and the residue was dried at 70°C, giving 5.5 g (99.8% of theory of a $^1\text{H-NMR}$ purity of 98%) of the title compound of melting point 146 - 149°C.

35

B) by reaction with diphosgene

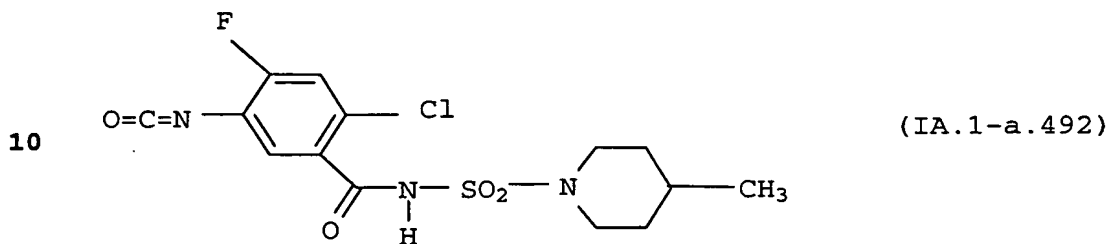
With stirring at 10°C, 6.11 g (30.9 mmol) of diphosgene were added dropwise to a solution of 5.0 g (15.4 mmol) of the compound IIA.1-a.86 in 50 ml of dioxane. The reaction mixture was allowed to warm to 22°C, and stirring was continued for a further 1.5 hours. According to thin-layer chromatography, the reaction was then complete. The mixture was stirred overnight and then flushed with nitrogen and worked-up as described above in Example 94A. This gave 5.5 g (99.8% of theory of a $^1\text{H-NMR}$ purity of 98%) of the title compound of melting point 148 - 150°C.

45

Example 118

N-(2-Chloro-4-fluoro-5-isocyanatobenzoyl)-N-(4-methylpiperidine-sulfonamide) (IA.1-a.492)

5



15

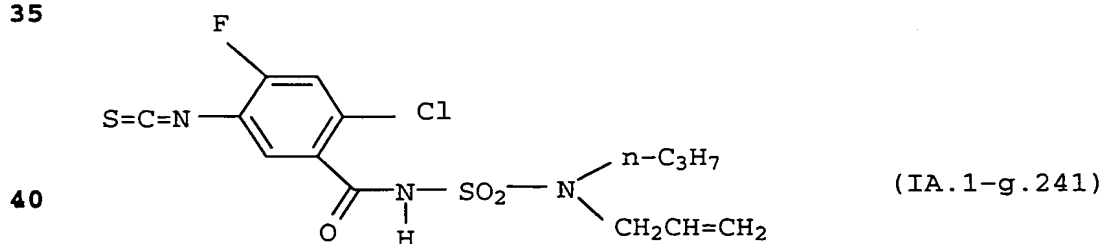
With stirring at 20 to 25°C, 2.6 ml of a 4 M HCl solution (corresponds to 0.38 g (10.3 mmol) of hydrogen chloride) in dioxane were added to 1.8 g (5.1 mmol) of the compound IIA.1-a.492 from Example 26 in 50 ml of dioxane. The mixture was stirred at 22°C for another hour. A further 1.12 g (5.66 mmol) of diphosgene were then added with stirring, and the mixture was stirred at 22°C for 30 min., heated slowly to 95°C and stirred for another hour. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated under reduced pressure, the residue was triturated with pentane, the supernatant solution was decanted and the solution was reconcentrated under reduced pressure. This gave 2.0 g (98.3% of theory, of a ¹H-NMR purity 95%) of the title compound of melting point 122-124°C (decomp.), 135°C clear. IR (KBr): N=C=O 2246 cm⁻¹; C=O 1697 cm⁻¹.

30

Example 193:

N-(2-Chloro-4-fluoro-5-isothiocyantobenzoyl)-N'-allyl-N'-n-propyl-sulfamide (IA.1-g.241)

35



45 With stirring at 22°C, 1.1 g (9.4 mmol) of thiophosgene were added to 3.0 g (8.6 mmol) of the compound IIA.1-a.241 from Example 25 in 50 ml of ethyl acetate, and the mixture was then stirred for

another hour and then heated at 75°C and stirred for another hour. After concentration under reduced pressure, the residue was triturated with pentane, filtered off with suction and dried, giving 3.4 g (96.1% of theory, purity according to $^1\text{H-NMR}$ 95%) of the title compound of melting point 83-85°C.

IR (KBr): $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 2030 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ 1725 cm^{-1} .

Starting with the aminobenzoylsulfamic acid amides IA.1 listed in Table 3, the title compounds IA.1 (compounds of the formula I where $\text{Ar} = \text{Ar}-1$ where R^b , $\text{R}^d = \text{H}$ and R^1 and R^2 have the meanings given in Table 1) of Example 49 to Example 216 listed in Table 4 were obtained in an analogous manner.

15

20

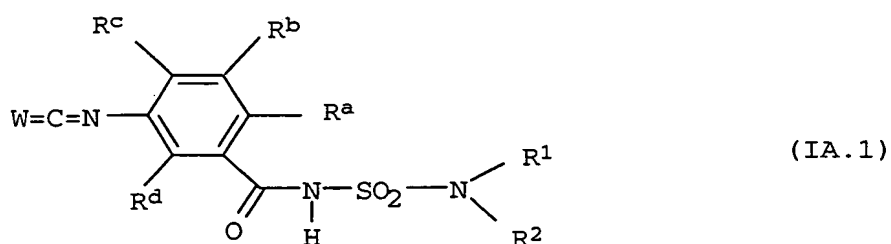


Table 4:

Ex.	W	R^c	R^a	R^1	R^2	m.p. [$^{\circ}\text{C}$]
49	O	H	Cl	CH_3	CH_3	
50	O	H	Cl	CH_3	C_2H_5	
51	O	H	Cl	CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
52	O	H	Cl	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
53	O	H	Cl	CH_3	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
54	O	H	Cl	CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
55	O	H	Cl	CH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
56	O	H	Cl	CH_3	$\text{sec.-C}_4\text{H}_9$	
57	O	H	Cl	CH_3	$\text{tert.-C}_4\text{H}_9$	
58	O	H	Cl	C_2H_5	C_2H_5	
59	O	H	Cl	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
60	O	H	Cl	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
61	O	H	Cl	C_2H_5	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
62	O	H	Cl	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
63	O	H	Cl	C_2H_5	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
64	O	H	Cl	C_2H_5	$\text{sec.-C}_4\text{H}_9$	
65	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	CH_3	
66	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	C_2H_5	
67	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	102 - 104 (Zers.)
68	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
69	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
70	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{sec.-C}_4\text{H}_9$	
71	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	CH_3	
72	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	C_2H_5	

Ex.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C]
73	O	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
74	O	H	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	133 - 141 (Zers.)
75	O	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
76	O	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		110 - 115 (Zers.)
77	O	H	Cl	CH ₃	cyclohexyl	
78	O	H	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
79	O	H	Cl	C ₂ H ₅	cyclohexyl	
80	O	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
81	O	H	Cl	[CH ₂] ₄		
82	O	H	Cl	[CH ₂] ₅		
83	O	H	CN	CH ₃	CH ₃	
84	O	H	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
85	O	H	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
86	O	H	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
87	O	H	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
88	O	H	CN	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
89	O	H	CN	CH ₃	cyclohexyl	
90	O	H	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
91	O	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
92	O	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
93	O	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
94	O	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	144 - 148
95	O	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
96	O	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
97	O	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
98	O	F	Cl	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
99	O	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
100	O	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
101	O	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
102	O	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
103	O	F	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
104	O	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
105	O	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
106	O	F	Cl	C ₂ H ₅	sec.-C ₄ H ₉	
107	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
108	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
109	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	85 - 95 (Zers.)
110	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
111	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
112	O	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sec.-C ₄ H ₉	
113	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
114	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
115	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
116	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	124 - 126 (Zers.)
117	O	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
118	O	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		122 - 124 (Zers.)

	Ex.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C]
5	119	O	F	Cl	CH ₃	cyclohexyl	
	120	O	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	121	O	F	Cl	C ₂ H ₅	cyclohexyl	
	122	O	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	123	O	F	Cl		[CH ₂] ₄	
10	124	O	F	Cl		[CH ₂] ₅	
	125	O	F	CN	CH ₃	CH ₃	
	126	O	F	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
	127	O	F	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	128	O	F	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
15	129	O	F	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	130	O	F	CN	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
	131	O	F	CN	CH ₃	cyclohexyl	
	132	O	F	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
	133	S	H	Cl	CH ₃	CH ₃	
20	134	S	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	135	S	H	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	136	S	H	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	137	S	H	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
	138	S	H	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
25	139	S	H	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	140	S	H	Cl	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
	141	S	H	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	142	S	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	143	S	H	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
30	144	S	H	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
	145	S	H	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
	146	S	H	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
	147	S	H	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
	148	S	H	Cl	C ₂ H ₅	sec.-C ₄ H ₉	
35	149	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
	150	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
	151	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	99 - 100
	152	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
	153	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
40	154	S	H	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sec.-C ₄ H ₉	
	155	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
	156	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
	157	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
	158	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	163 - 164
45	159	S	H	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
	160	S	H	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		143 - 144
	161	S	H	Cl	CH ₃	cyclohexyl	
	162	S	H	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
	163	S	H	Cl	C ₂ H ₅	cyclohexyl	
	164	S	H	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	165	S	H	Cl		[CH ₂] ₄	
	166	S	H	Cl		[CH ₂] ₅	
	167	S	H	CN	CH ₃	CH ₃	
	168	S	H	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
	169	S	H	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	

	Ex.	W	R ^c	R ^a	R ¹	R ²	m.p. [°C]
5	170	S	H	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	171	S	H	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	172	S	H	CN	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
	173	S	H	CN	CH ₃	cyclohexyl	
	174	S	H	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	
10	175	S	F	Cl	CH ₃	CH ₃	
	176	S	F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
	177	S	F	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	178	S	F	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	179	S	F	Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅	
15	180	S	F	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
	181	S	F	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	182	S	F	Cl	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
	183	S	F	Cl	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	184	S	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
20	185	S	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
	186	S	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
	187	S	F	Cl	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅	
	188	S	F	Cl	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
	189	S	F	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	
25	190	S	F	Cl	C ₂ H ₅	sec.-C ₄ H ₉	
	191	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	
	192	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	
	193	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₃ H ₇	83 - 85
	194	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	i-C ₃ H ₇	
30	195	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
	196	S	F	Cl	CH ₂ =CH-CH ₂	sec.-C ₄ H ₉	
	197	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	CH ₃	
	198	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	C ₂ H ₅	
	199	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₃ H ₇	
35	200	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	i-C ₃ H ₇	155 - 156
	201	S	F	Cl	HC≡C-CH ₂	n-C ₄ H ₉	
	202	S	F	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂		152 - 153
	203	S	F	Cl	CH ₃	cyclohexyl	
	204	S	F	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	
40	205	S	F	Cl	C ₂ H ₅	cyclohexyl	
	206	S	F	Cl	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	
	207	S	F	Cl	[CH ₂] ₄		
	208	S	F	Cl	[CH ₂] ₅		
	209	S	F	CN	CH ₃	CH ₃	
45	210	S	F	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	
	211	S	F	CN	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	212	S	F	CN	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	213	S	F	CN	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	214	S	F	CN	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	
	215	S	F	CN	CH ₃	cyclohexyl	
	216	S	F	CN	CH ₃	C ₆ H ₅	

Example 217:

8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoyl-carboxamido-4'-chloro-2'-

fluorophenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0]nonane (Example 146 of WO 01/83459)

- 217.1: Methyl tetrahydro-N-(4-chloro-2-fluoro-5-N-isopropyl-N-methylsulfamoylcarboxamidophenyl)-4H-1,3,4-oxadiazine-3-carboxamide-4-carboxylate

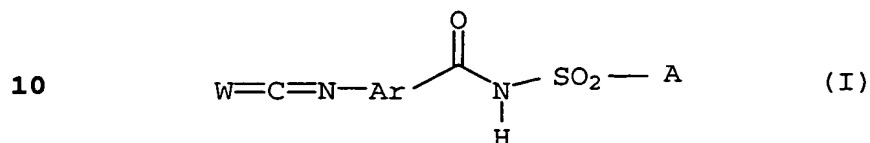
Over a period of 5 minutes, 9.8 g (10.1 mmol) of methyl tetrahydro-4H-1,3,4-oxadiazine-4-carboxylate, as a 15% strength solution in 1,2-dichloroethane, were added at 22°C and with stirring to a mixture of 3.5 g (10.1 mmol) of N-(2-chloro-4-fluoro-5-isocyanatobenzoyl)-N'-isopropyl-N'-methylsulfamide IA-a.86 from Example 94 in 100 ml of 1,2-dichloroethane, and the mixture was stirred for 18 hours. The reaction mixture was then purified by flash chromatography on silica gel using 200 ml portions of a mixture of methylene chloride/diethyl ether = 1:6 as mobile phase. The solvent was removed under reduced pressure, giving 4.3 g (82.3% of theory) of methyl tetrahydro-N-(4-chloro-2-fluoro-5-N-isopropyl-N-methylsulfamoylcarboxamidophenyl)-4H-1,3,4-oxadiazine-3-carboxamide-4-carboxylate of melting point 69°C (decomposition).

- 217.2: 8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoylcarboxamido-4'-chloro-2'-fluorophenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0]nonane

In a reaction vessel fitted with stirrer and water separator, 0.85 g (1.7 mmol) of the compound from Example 217.1 was initially charged in 80 ml of toluene. With stirring, 0.18 g (1.8 mmol) of 97% pure sodium tert-butoxide was added at 22°C, and the mixture was then heated to reflux with stirring. The toluene was occasionally replaced. In total, the mixture was heated at reflux for 7 hours until the reaction mixture became more highly liquid and the solids were almost completely dissolved. After cooling, the reaction mixture was acidified using a 1M solution of HCl in 10 ml of diethyl ether and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in methylene chloride, extracted with 1N hydrochloric acid and water, dried and concentrated under reduced pressure. This gave 0.67 g (76% of theory) of the title compound of melting point 112-118°C. Following trituration with diethyl ether, the melting point was 115-120°C.

We claim:

- 5 1. A process for preparing phenyl iso(thio)cyanates of the formula I



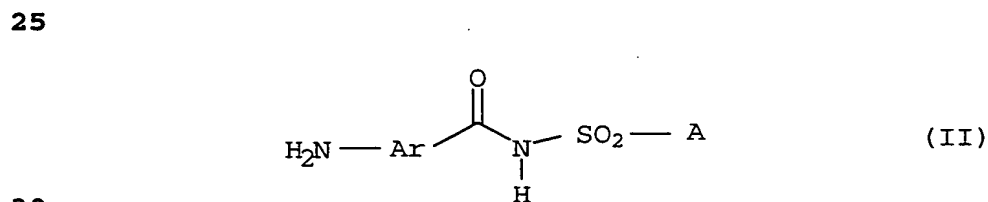
15 where the variables are as defined below:

W is oxygen or sulfur,

Ar is phenyl which may be mono- or polysubstituted by the following groups: hydrogen, halogen, C₁-C₄-haloalkyl or cyano,

20 A is a radical derived from a primary or secondary amine or is NH₂,

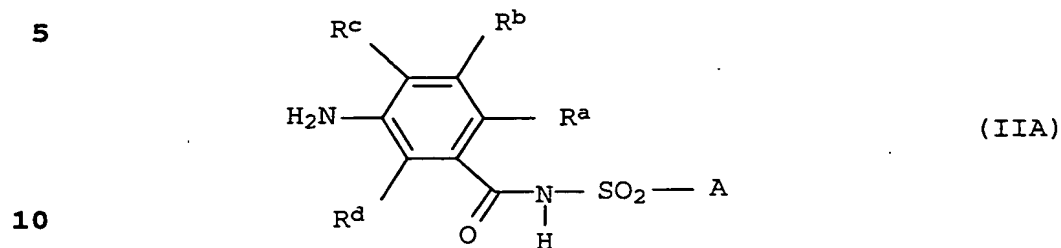
which comprises reacting a compound of the formula II



where the variables Ar and A are as defined above or its HCl adduct with phosgene, thiophosgene or diphosgene.

- 35 2. A process as claimed in claim 1, wherein the HCl adduct of the compound II is used.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein from 0.9 to 2 molar equivalents of phosgene, thiophosgene or diphosgene are used, based on the compound II.
- 40
4. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the reaction of the hydrogen chloride adduct of the compound II is carried out in the presence of activated carbon.
- 45

5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein a compound of the formula IIA

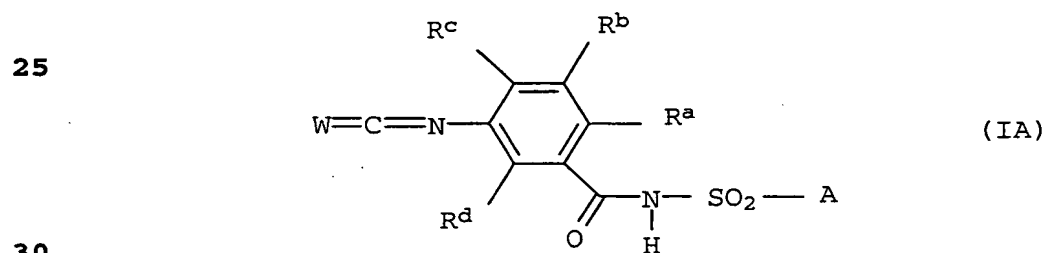


15 where

R^a , R^b , R^c and R^d independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_4 -haloalkyl or cyano, and

A is as defined above

- 20 or its HCl adduct is reacted with phosgene, thiophosgene or diphosgene, giving a compound of the formula IA



35 where the variables R^a , R^b , R^c , R^d , A and W are as defined above.

6. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the radical A in formula I is $-NR^1R^2$,

where the variables R^1 and R^2 are as defined below:

- 40
- R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_2 - C_{10} -alkenyl or C_2 - C_{10} -alkynyl which may be unsubstituted or substituted by one of the following radicals: C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, CN, NO_2 , formyl, C_1 - C_4 -alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -alkylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -dialkylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -alkylsulfonyl,
- 45

5 C₃-C₁₀-cycloalkyl, 3- to 8-membered heterocyclyl having one, two or three heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR⁶ (where R⁶ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl or C₃-C₆-alkynyl), phenyl, which for its part may have 1, 2, 3 or 4 substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-fluoroalkyl, C₁-C₄-alkyloxycarbonyl, trifluoromethylsulfonyl, C₁-C₃-alkylamino, C₁-C₃-dialkylamino, formyl, nitro and cyano,

15 C₁-C₁₀-haloalkyl, C₂-C₁₀-haloalkenyl, C₂-C₁₀-haloalkynyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl, 3- to 8-membered heterocyclyl having one to three heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR⁶ (where R⁶ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl or C₃-C₆-alkynyl), phenyl or naphthyl, where C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl, 3- to 8-membered heterocyclyl, phenyl and naphthyl may for their part have 1, 2, 3 or 4 substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-fluoroalkyl, C₁-C₄-alkyloxycarbonyl, trifluoromethylsulfonyl, formyl, C₁-C₃-alkylamino, C₁-C₃-dialkylamino, phenoxy, nitro and cyano, or

25 R¹ and R² together form a saturated or partially unsaturated 5- to 8-membered nitrogen heterocycle which for its part may be substituted by C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy and/or C₁-C₄-haloalkyl and may have one or two carbonyl groups, thiocarbonyl groups and/or one or two further heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N and a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) as ring members.

35 7. A process as claimed in claim 1, wherein the process additionally comprises the following steps:

i) reaction of an aroyl compound of the formula III

40



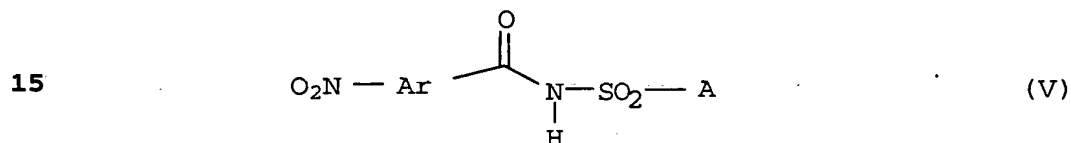
45

in which the variable Ar is as defined above and X is halogen, OH or C₁-C₄-alkoxy with a sulfamic acid amide of the formula IV



where A is as defined above and

- 10 ii) reduction of the N-aroylsulfamic acid amide, obtained in step i), of the formula V



- 20 where Ar and A are as defined above, giving a compound of the formula II.

- 25 8. A process as claimed in claim 7, wherein in step (ii) the reduction is carried out in the presence of iron and at least one C₁-C₄-carboxylic acid.

- 30 9. A process as claimed in claim 7, wherein in step (ii) the reduction is carried out in the presence of Raney nickel and hydrogen.

10. A phenyl iso(thio)cyanate of the formula I as defined in claim 1.

- 35 11. A phenyl iso(thio)cyanate of the formula IA as defined in claim 5, wherein R^a is fluorine, chlorine or cyano, R^c is hydrogen, fluorine or chlorine and R^b and R^d are each hydrogen.

- 40 12. A phenyl iso(thio)cyanate of the formula IA as defined in claim 5, wherein A is a radical of the formula NR¹R² where R¹ and R² are as defined in claim 6.

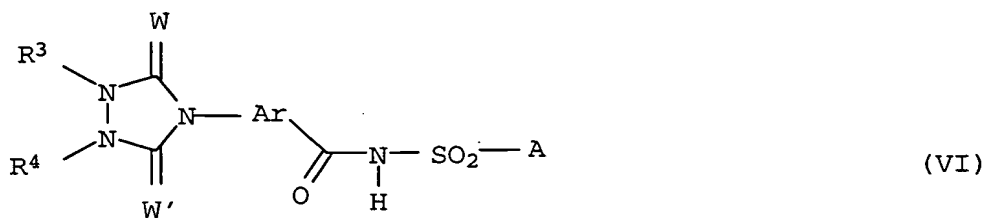
- 45 13. A phenyl iso(thio)cyanate of the formula IA as claimed in claim 12, wherein R¹ and R² independently of one another are hydrogen, C₁-C₆-alkyl which is optionally substituted by a

substituent selected from the group consisting of halogen, cyano, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₄-alkylthio, C₃-C₈-cycloalkyl, furyl, thienyl, 1,3-dioxolanyl, phenyl which for its part is optionally substituted by halogen or C₁-C₄-alkoxy,

C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₃-C₈-cycloalkyl or phenyl which is optionally substituted by 1 or 2 substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-fluoroalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, nitro and C₁-C₃-dialkylamino, naphthyl or pyridyl or

R¹ and R² together form a five-, six- or seven-membered saturated or unsaturated nitrogen heterocycle which may optionally contain a further heteroatom selected from the group consisting of N, a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) and O as ring member and/or which may be substituted by one, two or three substituents selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl and C₁-C₄-haloalkyl.

14. A process for preparing compounds of the formula VI



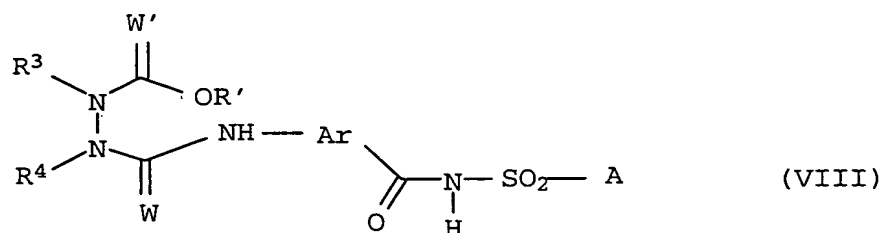
where W, Ar and A are as defined in claim 1, W' is O or S and R³ and R⁴ independently of one another are hydrogen, cyano, amino, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-haloalkoxy, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₃-C₆-alkynyl, benzyl, OR⁵ (where R⁵ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, unsubstituted or substituted phenyl or unsubstituted or substituted benzyl), C₁-C₃-cyanoalkyl, or R³ and R⁴ together with the nitrogen atoms to which they are attached form a four- to seven-membered heterocycle which is optionally interrupted by sulfur, oxygen, a group NR⁶ (where R⁶ is as defined above) or nitrogen and which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by halogen or C₁-C₄-alkyl,

which comprises

- (i) reacting a compound of the formula I as defined in claim 1 with an oxadiazinecarboxylic acid ester of the formula VII



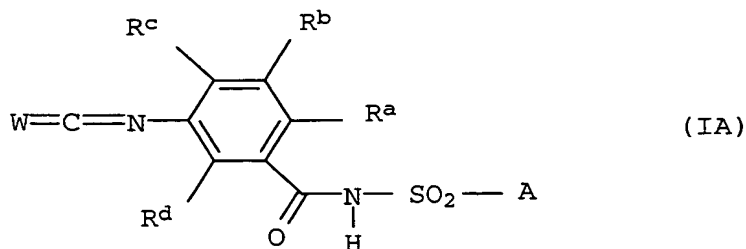
where W' is as defined above and R' is C₁-C₄-alkyl, giving a urea derivative of the formula VIII



where the variables R³, R⁴, R', W, W', Ar and A are as defined above and

- (ii) cyclizing the resulting intermediate VIII, giving a compound of the formula VI.

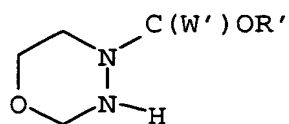
15. A process as claimed in claim 14, wherein the compound of the formula I used in step (i) is a compound of the formula IA



where the variables R^a, R^b, R^c, R^d, A and W are as defined above.

16. A process as claimed in claim 14, wherein the compound VII used in step (i) is a compound of the formula VII'

5



(VII')

- 10 where W' is O or S and R' is C₁-C₄-alkyl.

17. An aminobenzoylsulfamic acid amide of the formula II as defined in claim 1.

- 15 18. A nitrobenzoylsulfamic acid amide of the formula V as defined in claim 7.

20

25

30

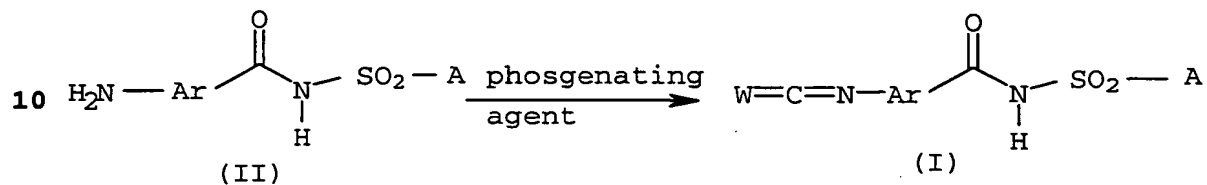
35

40

45

Abstract

A process for preparing phenyl iso(thio)cyanates of the formula I
5 in which a compound of the formula II or its HCl adduct is
reacted with a phosgenating agent



15 where W is oxygen or sulfur and Ar and A are as defined in claim
1 is described.

Moreover, the invention relates to the use of the phenyl
iso(thio)cyanates for preparing crop protection agents.

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.